

**ESR-spektroskopische Untersuchungen neuer Radikale
aus Polymethincyaninen und Polymethinoxonolen**

**Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Grades eines Doktors
der
Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)**

**Vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn**

**von
Helmut Oehling
aus Hohenroda/Mansbach**

Marburg 1975

Fotodruck: Erich Mauersberger, Marburg

**ESR-spektroskopische Untersuchungen neuer Radikale
aus Polymethincyaninen und Polymethinoxonolen**

**Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Grades eines Doktors
der
Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)**

**Vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn**

**von
Helmut Oehling
aus Hohenroda/Mansbach
Marburg 1975**

Fotodruck: Erich Mauersberger, Marburg



Von dem Fachbereich Chemie der
Philipps-Universität Marburg/Lahn

als Dissertation angenommen am : 22. April 1975

Tag der mündlichen Prüfung am : 30. April 1975

Berichterstatter : Professor Dr. K. Dimroth

Mitberichterstatter : Professor Dr. C. Reichardt

Im Andenken an meinen Vater

meiner Mutter in Dankbarkeit

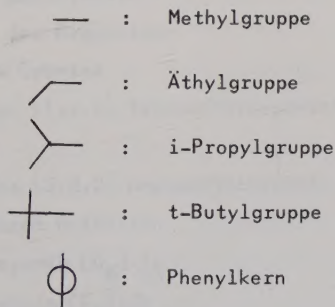
gewidmet

Hinweise:

In der vorliegenden Arbeit sind die Verbindungen durchlaufend mit doppelt unterstrichen arabischen Zahlen bezeichnet.

Hochgestellte arabische Zahlen verweisen auf das Literaturverzeichnis am Ende der Arbeit.

In den Formelbildern werden folgende Symbole zur Bezeichnung organischer Reste verwendet:



Ein Teil dieser Arbeit wurde bereits veröffentlicht: 18)

Inhaltsverzeichnis

	Teil I: Ergebnisse	Seite
1.	Einleitung und Problemstellung	1
2.	Methoden der Radikalerzeugung	5
2.1	Statische Verfahren	6
2.2	Durchflußmethoden	7
2.2.1	Elektrolyse	7
2.2.2	Reduktion mit aromatischen Radikal-Anionen	9
3.	Radikale aus Polymethincyaninen mit Indolenin-Endgruppen	10
3.1	Radikale durch Reduktion	10
3.1.1	Dinucleare Cyanine	10
3.1.1.1	Protonen-Kopplungskonstanten	10
3.1.1.2	^{13}C -Kopplungskonstanten	14
3.1.1.3	Diskussion der Ergebnisse	16
3.1.2	Trinucleare Cyanine	21
3.1.2.1	Trinucleares [1.1.1] Tetramethincyanin; Ergebnisse	22
3.1.2.2	Diskussion	24
3.1.2.3	Trinucleares [2.2.2] Heptamethincyanin	29
3.2	Radikale durch Oxidation	32
3.2.1	Monomethincyanin $[\text{D}_8]_{-1\text{c}}$	33
3.2.2	Trimethincyanin $[\text{D}_8]_{-2\text{c}}$	35
4.	Radikale aus Polymethincyaninen mit Chinolin-, Benzoxazol- und Benzthiazol-Endgruppen	39
5.	Radikal eines Aza- und Phosphacyanins	42
5.1	γ -Aza-trimethincyanin	42
5.2	Phosphacyanin	46
5.2.1	Sequenz der obersten besetzten Molekülorbitale im Phosphacyaninfragment $\underline{\underline{8}}$	48

6.	Radikale durch Reduktion von Polymethinoxonolen	48
6.1	Dinucleare Polymethinoxonole	49
6.1.1	Monomethinoxonole	49
6.1.1.1	Protonenkopplungskonstanten	50
6.1.1.2	^{13}C -Kopplungskonstanten	55
6.1.1.3	Temperaturabhängigkeit der ESR-Spektren der Radikale $\underline{9a}$ und $\underline{9b}$	60
6.1.1.3.1	Temperaturabhängigkeit der Linienbreiten	60
6.1.1.3.2	Quantenchemische Berechnungen zur Temperatur- abhängigkeit der Protonenkopplungskonstanten im ESR-Spektrum von $\underline{9a}$	65
6.1.2	Tri-, Penta- und Heptamethinoxonole	68
6.1.2.1	In der Polymethinkette unsubstituierte Polymethinoxonole	69
6.1.2.1.1	Protonenkopplungskonstanten	70
6.1.2.1.2	Temperaturabhängigkeit der ESR-Spektren	75
6.1.2.2	γ -Halogen-pentamethinoxonole	80
6.1.3	Molekülgeometrien für die Berechnung der Radikale aus Polymethinoxonolen nach dem INDO-Verfahren	84
6.2	Trinucleare Polymethinoxonole	86
6.2.1	Trinucleares Monomethinoxonol $\underline{15}$	88
6.2.1.1	^1H -NMR-Spektrum	88
6.2.1.2	ESR-Protonenkopplungskonstanten	89
6.2.1.3	^{13}C -Kopplungskonstanten	91
6.2.2	Trinucleares [1.1.1] Tetramethinoxonol $\underline{16}$	93
6.2.3	Trinucleares [2.2.2] Heptamethinoxonol $\underline{17}$	95
7.	Neutralradikal eines Polymethinthiaoxonols	97
8.	Zum Problem geringer Radikalkonzentrationen	98
8.1	Untersuchungen über Gleichgewicht und Zerfall der Radikale	100
9.	^1H -NMR-Spektren des Tri- und Pentamethinoxonols	105
9.1	Trimethinoxonol $\underline{12}$	105

	Seite
9.2	Pentamethinoxonol <u>13a</u> 106
9.3	Nachweis des Polymethinzustandes für Vertreter von Polymethinoxonolen 108
9.4	Temperaturabhängigkeit der ^1H -NMR-Spektren 109
10.	Polarographie an Cyaninfarbstoffen 113
10.1	Grundlagen der Polarographie 113
10.1.1	Reproduzierbarkeit und Reversibilität 114
10.1.2	Wertigkeit eines Redoxprozesses 115
10.2	Meßverfahren 116
10.3	Diskussion der Ergebnisse 117
10.4	Korrelation zwischen kathodischen Halbstufenpotentialen und längstwelliger Absorptionsbande des Elektronenspektrums bei Methincyaninen 122
11.	Zur Klassifizierung der Radikale aus Polymethinfarbstoffen 123
12.	Darstellung der Polymethincyanine mit Indolenin-Endgruppen 124
12.1	Darstellung der 2-Methylcycloammoniumsalze und ihrer konjugierten Basen 124
12.2	Darstellung der Cyaninfarbstoffe 129
13.	Darstellung von Polymethinoxonolen 132
13.1	Darstellung der Ausgangsverbindungen 132
13.2	Darstellung der dinuclearen Polymethinoxonole 133
13.3	UV/VIS-Spektren der χ -halogensubstituierten Pentamethinoxonole <u>13b</u> - <u>13e</u> 137
13.4	Darstellung trinuclearer Polymethinoxonole 138
13.5	Versuche zur Darstellung des 2.6-Di-tert-butyl-4-methyl-thiapyryliumsalzes <u>51</u> und des 2.6-Di-tert-butyl-4 <u>H</u> -thiapyran-4-ons <u>54</u> 141
14.	Zusammenfassung 142

Teil II: Experimentelles	Seite
1. Meßverfahren	144
1.1 Verwendete Lösungsmittel	144
1.2 ESR-Spektroskopie	144
1.2.1 Radikalerzeugung durch Reduktion mit Na/K-Legierung	144
1.2.2 Elektrolytische Radikalerzeugung an der Platin-Elektrode	146
1.2.3 Durchflußzelle für Elektrolyse an einer Quecksilber-Kathode; Apparatur zum Transport des Lösungsmittels unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß	147
1.2.4 Reduktion mit aromatischen Radikalanionen	149
1.2.5 Bestimmung der g-Faktoren	150
1.3 Polarographie	150
1.4 ^1H -NMR-Spektren	152
1.5 UV/VIS-Spektren	152
2. Präparative Verfahren	152
2.1 Vorbemerkungen	152
2.2 Präparative Arbeitsvorschriften	153
2.2.1 Polymethincyanine des Indolenins	153
2.2.2 Polymethinoxonole	159

Teil I: Ergebnisse

1. Einleitung und Problemstellung

Nach S. DÄHNE^{1,2)} kann man organische Verbindungen mit ausgedehnten konjugierten π -Elektronensystemen durch die Annahme von drei Grenzzuständen klassifizieren: Im aromatischen Zustand liegen gleiche Beträge der π -Elektronendichten an allen Atomen und gleiche Beträge der Bindungsordnungen an allen Bindungen des π -Elektronensystems vor, beim Polyenzustand alternieren die Bindungsordnungen bei gleichen π -Elektronendichten an allen Atomen und im Polymethinzustand gilt schließlich das Umgekehrte: hier alternieren die π -Elektronendichten bei ausgeglichenen Bindungsordnungen.

Maßgebend dafür, welchen Zustand ein nichtzyklisches π -Elektronensystem approximiert, ist die Differenz zwischen der Anzahl der π -Elektronen und der Anzahl der in Konjugation stehenden Kettenatome. Hat diese Differenz den Wert $+1$, dann liegt ein polymethinähnlicher Zustand vor. Dies trifft insbesondere für die Verbindungsklasse der kationischen und anionischen Polymethinfarbstoffe zu. Hat die genannte Differenz den Wert 0 oder +2, dann ist eine π -Elektronenverteilung nach dem Polyenzustand zu erwarten. Dieses Einteilungsprinzip läßt sich sowohl auf closed-shell- als auch auf open-shell-Systeme anwenden. Es wird für kationische und neutrale Spezies im folgenden Schema veranschaulicht³⁾ (Abb.1).

Nach Abb. 1a existiert bei gerader Anzahl von Kettenatomen in dem entsprechenden Redoxsystem eine Radikalstufe, die dem Polymethinzustand zuzuordnen ist (Polymethinradikale). Bei ungerader Anzahl von Kettenatomen enthält das betreffende Redoxsystem zwei Radikalstufen, für die eine polyenartige π -Elektronenverteilung erwartet werden muß.

	Anzahl der π -Elektro- nen	Differenz: π -Elektr.- Kettenatome	Verbin- dungs- klasse	Beispiele
$\bar{X}(-CH=CH)_n\bar{X}$ $+e \uparrow \downarrow -e$	$p + 2$	2	Polyen	Reduzierte Stufe der Vio- lene, Bipyrane
$\overset{\oplus}{X}(=CH-\dot{C}H)_n\bar{X}$ $+e \uparrow \downarrow -e$	$p + 1$	1	Polymethin (Polyme- thinradi- kale)	Wursters Blau Weitz'sche Radikale, Violene, Aza-Violene
$\overset{\oplus}{X}(=CH-CH)_n\overset{\oplus}{X}$	p	0	Polyen	Oxidierter Stufe der Violene, Bipyrylium- Salze

a) Anzahl der Kettenatome gerade: $p = 2n + 2$

	Anzahl der π -Elektro- nen	Differenz: π -Elektr.- Kettenatome	Verbin- dungs- klasse	Beispiele
$\bar{X}-\dot{C}H(-CH=CH)_n\bar{X}$ $+e \uparrow \downarrow -e$	$p + 2$	2	Polyen (Polyen- radikale)	Radikale aus Polymethin- farbstoffen (s. diese Arbeit)
$\overset{\oplus}{X}=CH(-CH=CH)_n\bar{X}$ $+e \uparrow \downarrow -e$	$p + 1$	1	Polyme- thin (Polyme- thinfarb- stoffe)	Polymethincya- nine, Polyme- thinoxonole und -thiaoxo- nole
$\overset{\oplus}{X}=CH(-\dot{C}H-CH)_n\overset{\oplus}{X}$	p	0	Polyen (Polyen- radikale)	Radikale aus Polymethin- farbstoffen (s. diese Arbeit)

b) Anzahl der Kettenatome ungerade: $p = 2n + 3$

Abb. 1 Klassifikationsschema zur Polyen-Polymethin-Systematik (X = Atome der 4., 5. oder 6. Hauptgruppe des Periodensystems)

Der Polymethinzustand zeichnet sich - wie der aromatische Zustand - durch eine hohe Resonanzenergie aus⁴⁾. Dementsprechend sind Polymethinradikale relativ stabil^{3,5)} und stellen bei ihrer Untersuchung nur geringe meßtechnische Anforderungen. Sie sind an einer Vielzahl von Beispielen, insbesondere durch die Arbeiten von S. HÜNIG und Mitarbeitern polarographisch, UV/VIS- und ESR-spektroskopisch untersucht worden^{3,5-8)}. Die Lage der längstwelligsten Absorptionsbande bestätigt die Annahme eines Polymethinzustandes für diese Radikale. Zu dieser Gruppe gehören so stabile Radikale wie Wursters Blau, die Weitz'schen Radikale (Dipyridyle) und die von S. HÜNIG und Mitarbeitern untersuchten Systeme der Violine und Azavioline.

Demgegenüber sind ESR-spektroskopische Untersuchungen nur bei wenigen Vertretern³⁾ der Gruppe mit ungerader Anzahl von Kettenatomen (Abb. 1b) bekannt geworden. Diese Radikale sind zudem an Stellen hoher Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ungepaarten Elektrons aza- oder oxasubstituiert⁺) (Stabilisierung durch Gewinn an elektrostatischer Energie). Außerdem wurden hier jeweils nur die Neutralradikale untersucht. Für die wichtigste Klasse der Polymethine, die Polymethinfarbstoffe, war am Beispiel der Cyanine die Existenz eines zweistufigen Redoxsystems polarographisch nachgewiesen worden⁹⁾. Hierbei wurde die aufgrund des Polyencharakters zu erwartende Instabilität⁺⁺⁾ der open-shell-Stufen bereits festgestellt¹⁰⁾.

+) Verdazyle und Galvinoxyle gehören nach S. HÜNIG³⁾ zu einer Gruppe von Radikalen, die sich formal von anionischen Cyaninen bzw. Oxonolen ableiten lassen. Diese Gruppe wird hier nicht behandelt.

++) Zum Problem der Instabilität dieser Polyenradikale vgl. die Diskussion in Abschnitt 8. dieser Arbeit.

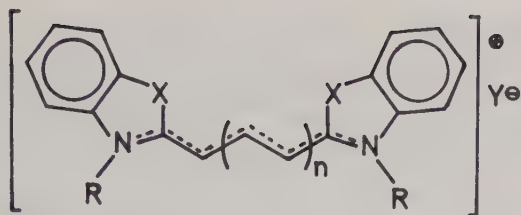
Ziel dieser Arbeit war die Aufnahme und Analyse der hochaufgelösten ESR-Spektren von Radikalen, die sich durch Reduktion und Oxidation aus kationischen Cyaninen und Oxonolen ableiten (Radikale gemäß dem Schema der Abb. 1b), sowie die Auswertung dieser Ergebnisse mit quantenchemischen Näherungsverfahren.

In diesem Zusammenhang wurde es notwendig, die in der Literatur beschriebenen Farbstoffe durch selektive Deuterierung und Substitution so zu verändern, daß interpretierbare ESR-Spektren erhalten wurden. Darüberhinaus wurden Neusynthesen bisher nicht beschriebener Farbstoffe durchgeführt. - Außerdem ergab sich die Notwendigkeit polarographischer, UV/VIS- und ^1H -NMR-spektroskopischer Messungen.

Diese Untersuchungen erhalten besonderes Interesse durch die Tatsache, daß Polymethinfarbstoffe als Sensibilisatoren beim photographischen Prozeß Verwendung finden¹¹⁾. Für den Sensibilisierungsvorgang wird sowohl der Mechanismus der Elektronenübertragung vom Farbstoff zum Silberbromidkristall¹²⁾, als auch der der Energieübertragung¹³⁾ diskutiert. Im ersteren Falle wird ein Radikal-Dikation gebildet. Der Nachweis eines solchen Radikals beim Sensibilisierungsprozeß würde eine Entscheidung zwischen den beiden konkurrierenden Vorstellungen ermöglichen.

Zu Beginn der Arbeit lagen zwei nicht-veröffentlichte Resultate vor: C.REICHARDT und F.W. STEUBER hatten ESR-spektroskopisch die Existenz eines Radikals nachgewiesen, das durch Reduktion mit Na/K-Legierung in THF aus einem trinuclearen Polymethincyanin-Dikation entsteht, und F.BÄR fand in orientierenden Vorversuchen nach der gleichen Methode das Radikal eines Azacyanins.

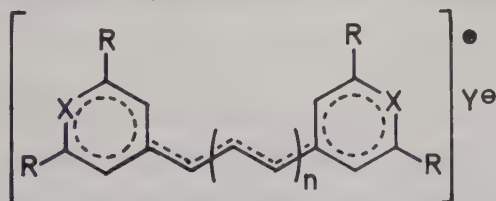
Als besonders geeignet für die vorliegenden Untersuchungen erwiesen sich die symmetrischen Polymethincyanine vom Typ



$X = O, S, CH=CH, CMe_2$; $Y = ClO_4, BF_4$

$R = \text{Alkyl}$, $n = 0, 1, 2$,

und symmetrischen Polymethinoxonole bzw. -thiaoxonole vom Typ



$X = O, S$; $Y = ClO_4, BF_4$

$n = 0, 1, 2, 3$

sowie die entsprechenden symmetrischen trinuclearen Polymethinfarbstoffe. Hier sind die Ausgangsverbindungen stabil und präparativ leicht zugänglich. Durch die C_2 -Symmetrie bzw. C_3 -Symmetrie der Moleküle vereinfachen sich die ESR-Spektren. - Daneben wurden auch Radikale aus Aza- und Phosphacyaninen erhalten.

2. Methoden der Radikalerzeugung

In der vorliegenden Arbeit wurden Radikale sehr unterschiedlicher Stabilität untersucht. Entsprechend gelangten verschiedene Methoden der Radikalerzeugung zur Anwendung. Im folgenden wird ihre Auswahl kurz begründet. Eine detailliertere Beschreibung der Messungen findet man in Abschnitt 1. des experimentellen Teils.

2.1 Statische Verfahren

Für die Reduktion der Polymethinfarbstoffe wurde zunächst auf die Methode zurückgegriffen, die F. BÄR, sowie C. REICHARDT und F.W.STEUBER in ihren Vorversuchen bereits verwendet hatten. - Die Methode der Alkali-Reduktion in THF hat den Vorteil, daß die dabei gebildeten Radikale deutlich stabiler sind als bei der elektrolytischen Reduktion in Acetonitril (vgl. Kapitel 2.2.1). Der Nachteil der Methode besteht in der schlechten Löslichkeit der meisten der Farbstoffe in unpolaren Lösungsmitteln wie THF, die zur Herstellung der notwendigen Ausgangskonzentration nicht ausreicht. Diese muß besonders hoch sein, da nach unseren Beobachtungen die erhaltene Radikalkonzentration trotz vollständiger Reduktion der Cyanine immer nur einem Bruchteil der Einwaagekonzentration an Ausgangscyanin entspricht. (vgl. hierzu die Diskussion in Abschnitt 8.). Die Anwendung dieser Methode ist von Vorteil bei Cyaninfarbstoffen mit langen, paraffinischen N-Alkyl-Resten,⁺⁾ deren Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln stark vergrößert ist. (vgl. etwa das Radikal 6, S. 42) Bei anderen Cyaninfarbstoffen wurden in den untersuchten Fällen bei Alkalireduktion gleiche Spektren wie bei elektrolytischer Reduktion, jedoch mit einem schlechteren Signal/Rausch-Verhältnis erhalten.

Wie ein Vergleich der Halbwertszeiten der elektrolytisch erzeugten (s. unten) Neutral-Radikale des Indolenin-Monomethincyanins 1c ($t_{1/2} \approx 10$ Minuten) und des entsprechenden Trimethincyanins 2c (vgl. Kap. 3.1. ($t_{1/2} \approx 5$ sec) zeigt, ist mit einer starken Abnahme der Zerfallszeit bei den höheren Vinylogen der Polymethincyanine zu rechnen.

^{+) Herrn Dr. SONDERMANN, Göttingen, sei an dieser Stelle herzlich für die Überlassung der Farbstoffe mit Paraffinketten gedankt.}

Diese Radikale lassen sich mit statischen Meßverfahren nicht mehr nachweisen; für diese Fälle wurde daher die Entwicklung von Durchflußmethoden in Angriff genommen.

2.2 Durchflußmethoden

Für unsere Zwecke boten sich prinzipiell zwei Möglichkeiten an: Die Elektrolyse und die Reduktion mit chemischen Reduktionsmitteln in homogener Phase.

2.2.1 Elektrolyse

Die elektrolytische Methode der Radikalerzeugung ist von D.H. GESKE und A.H. MAKI¹⁴⁾ in die ESR-Spektroskopie eingeführt worden. Folgende Vorteile gegenüber der chemischen Reduktion mit Alkalimetallen lassen sich anführen¹⁵⁾:

- a) Die Radikale können bei entsprechender Konstruktion der Elektrolysezelle direkt in der ESR-Meßzelle kontinuierlich erzeugt werden, wodurch sich für kurzlebige Spezies eine genügende und gleichbleibende Konzentration erreichen läßt. Im gleichen Sinne wirkt sich auch das Konstruktionsprinzip der meisten Elektrolysezellen aus, das je nach dem Leistungsvermögen der Arbeitselektrode einen mehr oder weniger raschen Durchfluß erlaubt.
- b) Reduktion bzw. Oxidation können bei substanzspezifischem Potential erfolgen, so daß unerwünschte Redoxprozesse verhindert werden.
- c) Der Übergang von Reduktion zu Oxidation erfordert nur das Umpolen der Spannungsquelle.

In der hier verwendeten Elektrolysezelle (vgl. Abb. 59, S.147) werden die Radikale innerhalb des Resonators an einer Platin-Elektrode erzeugt, der ein Kupferdraht als Gegenelektrode gegenübersteht. - Diese Methode erwies sich für die vorliegenden Untersuchungen als so erfolgreich und zuverlässig, daß sie zur Standardmethode wurde, mit der Polymethinfarbstoffe auf die Bildung von Radikalen hin geprüft wurden. Wegen ihrer einfachen Handhabung wurde sie auch in den Fällen benutzt, wo die Alkalireduktion zu vergleichbaren Ergebnissen führte. Alle Radikale aus Polymethinfarbstoffen, über die in dieser Arbeit berichtet wird, sind mit Ausnahme der Farbstoffe mit langen paraffinischen N-Alkylresten nach diesem elektrolytischen Verfahren erzeugt worden.

In den beiden Beispielen, in denen die Oxidation von Polymethinfarbstoffen zu Radikalen gelang (vgl. Kapitel 3.2), war diese elektrolytische Methode die einzig erfolgreiche.

Für Messungen im schnellen Durchfluß ist die verwendete Elektrolysezelle allerdings nicht geeignet, da dann die Stromdichte in der Nähe der Arbeitselektrode nicht mehr zur vollständigen Reduktion ausreicht. Für diese Fälle wurde daher eine Elektrolysezelle konstruiert, die einen Quecksilber-Pool als Arbeitselektrode besitzt und außerdem mit einem zusätzlichen Vorratsgefäß für die Elektrolytlösung ausgerüstet ist. Diese Zelle wurde zusätzlich an ein System angeschlossen, das es ermöglicht, alle Prozeduren bei der Herstellung der Lösungen unter völligem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß durchzuführen. Die Entwicklung dieses Systems war in Angriff genommen worden, weil beim früheren Stand der Arbeiten die beobachteten geringen Radikalkonzentrationen noch mit dem möglichen Vorliegen von Verunreinigungen (Wasserspuren) im Lösungsmittel in Zusammenhang gebracht wurden. Später stellte sich jedoch heraus, daß die Radikale im Gleichgewicht mit diamagnetischen Spezies vorliegen müssen. Eine Abbildung der kombinierten Apparatur findet sich im experimentellen Teil (Abb. 60).

In Vorversuchen wurde zunächst die Leistungsfähigkeit dieser Apparatur geprüft, indem Radikale erzeugt wurden, deren Empfindlichkeit gegen Wasserspuren bekannt ist. Beispiele hierfür sind etwa die aromatischen Radikalanionen, die vorzugsweise durch Alkalireduktion in THF oder anderen unpolaren Lösungsmitteln dargestellt werden. Bei der elektrolytischen Erzeugung des Anthracen-Anion-Radikals in Acetonitril mit der beschriebenen Apparatur wurden ESR-Spektren erhalten, deren Qualität besser war als die publizierte¹⁶⁾, nach einem ähnlichen Verfahren erhaltene.

Überraschenderweise scheiterte jedoch der Versuch, diese Methode auf die Cyaninfarbstoffe anzuwenden; es wurden keine Radikale beobachtet. Möglicherweise spielt das Quecksilber eine bisher ungeklärte Rolle bei Sekundärprozessen.

Die weitere Entwicklung von Durchflußmethoden auf der Basis elektrolytischer Radikalerzeugung wurde zugunsten chemischer Methoden aufgegeben.

2.2.2 Reduktion mit aromatischen Radikal-Anionen

Von aromatischen Radikal-Anionen, etwa des Naphtalins, Anthracens, Phenanthrens oder Biphenyls ist bekannt, daß sie auf Reaktionspartner größerer Elektronenaffinität ein Elektron übertragen können, wobei sich der diamagnetische aromatische Kohlenwasserstoff zurückbildet¹⁷⁾. In orientierenden Vorversuchen mit der Glasapparatur, die bereits bei der Reduktion mit Na/K-Legierung Verwendung fand, ging es zunächst darum, festzustellen, ob die Elektronenübertragung auch im Falle der Polymethinfarbstoffe in der geschilderten Weise abläuft. Hierüber sind bisher keine Untersuchungen bekannt geworden. Der eingesetzte Aromat sollte dabei zwei Bedingungen erfüllen: Möglichst kleiner Betrag der Elektronenaffinität¹⁷⁾ und geringer Dampfdruck, um

Sublimation in der evakuierten Apparatur zu vermeiden. Als bester Kompromiß stellte sich Phenanthren heraus. Die mit diesem Verfahren erzeugten Radikale zeigten im Vergleich mit den bisher beschriebenen Verfahren die größte Stabilität. Bei der Verwendung dieses Prinzips in einer Durchflußapparatur sind daher besonders günstige Bedingungen für den Nachweis kurzlebiger Radikale zu erwarten.

Wegen umfangreicher glastechnischer Arbeiten beim Bau der Durchflußapparatur, konnte diese allerdings nicht mehr rechtzeitig fertiggestellt werden, so daß über die Anwendung des Verfahrens in dieser Arbeit nicht mehr berichtet werden kann.

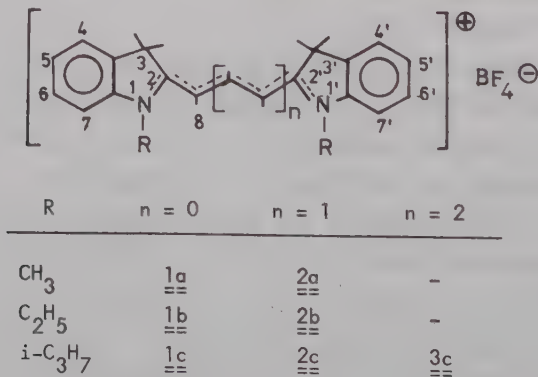
3. Radikale aus Polymethincyaninen mit Indolenin-Endgruppen

3.1 Radikale durch Reduktion ⁺⁾

3.1.1 Dinucleare Cyanine

3.1.1.1 Protonenkopplungskonstanten

Bei Polymethincyaninen vom Typ



⁺⁾ Dieser Teil der Arbeit wurde bereits publiziert ¹⁸⁾.

führt die Aufnahme eines Elektrons zu neutralen Radikalen, deren Lebensdauer im Falle einer Kettenmethingruppe ($n = 0$; Monomethinradikal) und im Falle dreier Kettenmethingruppen ($n = 1$; Trimethinradikal) für ESR-Messungen ausreicht, ohne daß eine schnelle Durchflußmethode angewendet werden muß. In der Literatur beschrieben sind Verbindungen mit $R = \text{Methyl}$ und $R = \text{Äthyl}$. Zur Aufnahme eines ESR-Spektrums mit interpretierbarer Hyperfeinstruktur (Hfs) erwiesen sich diese Verbindungen als schlecht geeignet: Der Betrag der Kopplungskonstante der α -Protonen liegt bei N-Methyl- bzw. N-Äthylgruppen offenbar in der gleichen Größenordnung wie der Betrag der Kopplungskonstante der Stickstoffatome. Dies führt zu linienreichen Spektren, die sich nicht interpretieren lassen.

Drastisch vereinfachte Spektren ergeben sich bei $R = i\text{-Propyl}$: Hier ist in allen untersuchten Fällen die Kopplungskonstante der Methinprotonen der i -Propylgruppen dem Betrage nach wesentlich kleiner als die Kopplungskonstanten der Protonen der Polymethinkette und der beiden Stickstoffatome. Die Abnahme des Betrages der Kopplungskonstanten der α -Protonen in der Reihe Methyl-, Äthyl-, i -Propyl-Substituent ist bekannt¹⁹⁾. Im vorliegenden Fall besteht eine sterische Wechselwirkung der i -Propylgruppen mit den Protonen in 7- bzw. 7'-Stellung, wodurch deren Methinprotonen bevorzugt in der Ebene des Kerngerüsts der entsprechenden Endgruppen gehalten werden.

Da auch die Phenylprotonen erwartungsgemäß nur mit kleinen Beträgen koppeln, wurden sehr einfach zu interpretierende Spektren erhalten.

Das ESR-Spektrum von $\underline{1c}^+)$ ist in Abb. 2 wiedergegeben. Aufgelöst ist die Hfs aufgrund der Kopplung mit dem meso-Proton und den beiden

+) In dieser Arbeit wird stets das aus der genannten Verbindung erhaltene Radikal betrachtet, sofern im Text nicht ausdrücklich auf die Ausgangsverbindung hingewiesen wird.

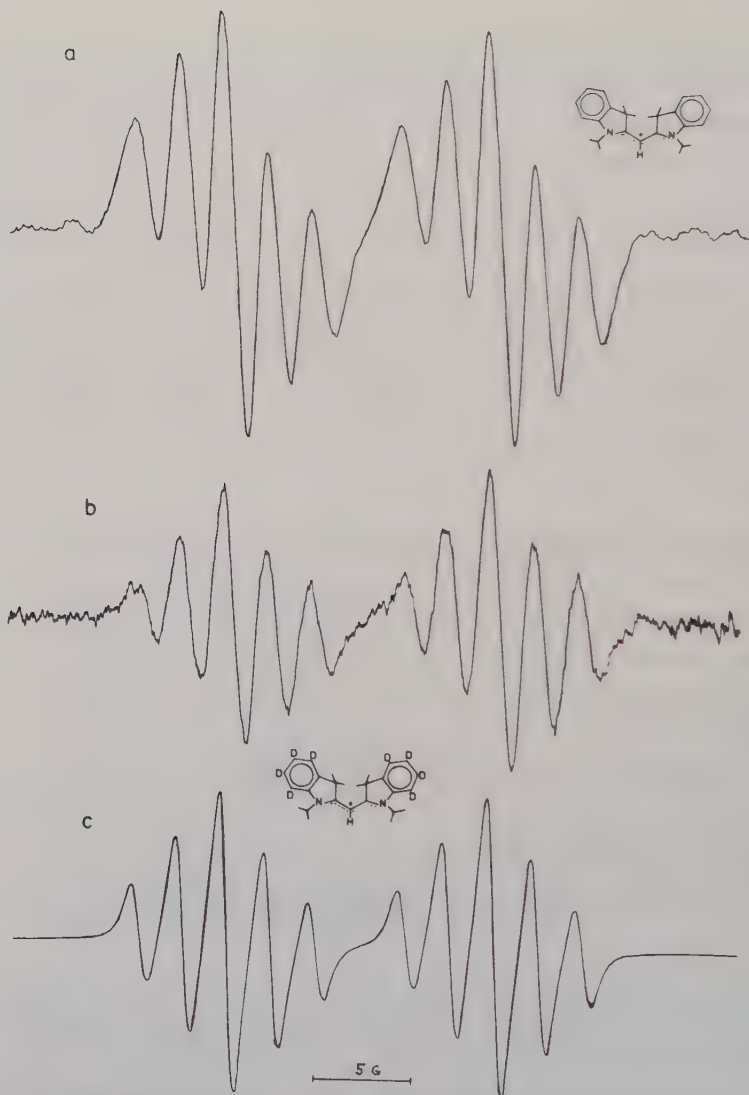


Abb. 2 ESR-Spektren: a) Gemessen mit dem Monomethincyanin 1c; b) gemessen mit dem Monomethincyanin [D₈]-1c; c) berechnet mit den Werten der Kopplungskonstanten in Tabelle 1, S. 20, $2 \times {}^1\text{H}$ mit $a_{\text{i-Propyl}}^{\text{H}} = 0.46 \text{ G}$ und $\delta\text{H} = 0.62 \text{ G}$.

N-Atomen. Die Kopplung mit den anderen Protonen führt nicht zu einer weiteren Hfs-Aufspaltung. Dies ist offenbar nicht nur auf die große Zahl der Hfs-Linien zurückzuführen, die bei Kopplung mit allen weiteren Protonen zu erwarten ist:

Bei der Verbindung $[4.5.6.7.4'.5'.6'.7'-D_8]-1c^{++}$ (Spektrum Abb. 2b) ist eine nur wenig verkleinerte Linienbreite (1.1 G gegenüber 1.6 G bei der nicht deuterierten Verbindung) zu beobachten und es zeigt sich dementsprechend keine Hfs-Aufspaltung aufgrund von Kopplung mit den Methinprotonen der i-Propylgruppen. Nimmt man an, daß bei der deuterierten Verbindung die Beträge der Kopplungskonstanten der Deuteronen wesentlich kleiner sind als die Linienbreite, dann ergibt sich die beste Übereinstimmung zwischen experimentellem und simuliertem Spektrum mit den Werten der Tabelle 1 und $\sigma_{i-Propyl}^H = 0.46$ G für die Kopplungskonstante der Methinprotonen der i-Propylgruppen, sowie einer Linienbreite von 0.62 G.

Obwohl eine zusätzliche Auflösung der Hfs nicht zu erzielen war, wurde auch bei den weiteren hier untersuchten Verbindungen die in den Benzolkernen perdeuterierte Form benutzt, wenn diese ohne zusätzlichen Syntheseaufwand zugänglich war.

In entsprechender Weise findet man auch bei $[D_8] - 2c$ Hfs-Aufspaltung nur aufgrund der Kopplung mit den Protonen der Polymethinkette und den beiden N-Atomen (Abb. 3a).

⁺⁺) Die oben benutzte Schreibweise zur Kennzeichnung von in den Benzolkernen perdeuterierten Verbindungen wird im folgenden in der Form $[D_8]$ bzw. $[D_{12}]$ bei trinuclearen Polymethincyaninen abgekürzt.

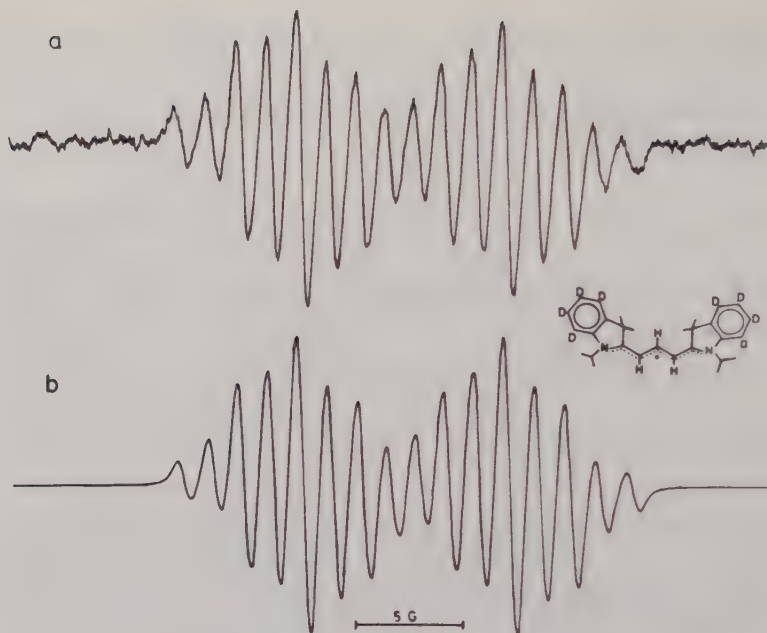


Abb. 3 ESR-Spektren: a) Gemessen mit dem Trimethincyanin $[D_8]-2c$; b) berechnet mit den Werten der Kopplungskonstanten in Tabelle 1, S. 20, $2 \times H$ mit $a_{i-Propyl}^H = 0.25$ G und $\delta H = 0.41$ G.

3.1.1.2 ^{13}C -Kopplungskonstanten

An den Positionen 2 und 2' kann anstelle der fehlenden Protonenkopplungskonstante die entsprechende ^{13}C -Kopplungskonstante ermittelt werden. Für die Messung dieser Kopplungskonstante liegen günstige Bedingungen vor, da die berechneten Spindichten an dem betrachteten C-Atom und an den Nachbar-C-Atomen einen großen Betrag erwarten lassen. Die in 2-Stellung mit ^{13}C markierte Verbindung $[D_8]-1c$ (Anreicherungsgrad 11.5 %) liefert das Spektrum in Abb. 4a, dem der Wert der betrachteten Kopplungskonstante unmittelbar entnommen werden kann. Genauer ergibt sich dieser Betrag $a_2^C = 20.22$ G aus der Simulation Abb. 4b. Nicht unmittelbar erkennbar ist die ^{13}C -Kopp-

lung bei $[D_8]-2c$ (Abb. 5a). Auch in diesem Falle kann jedoch ein eindeutiger Wert der Kopplungskonstanten durch Computersimulation erhalten werden.

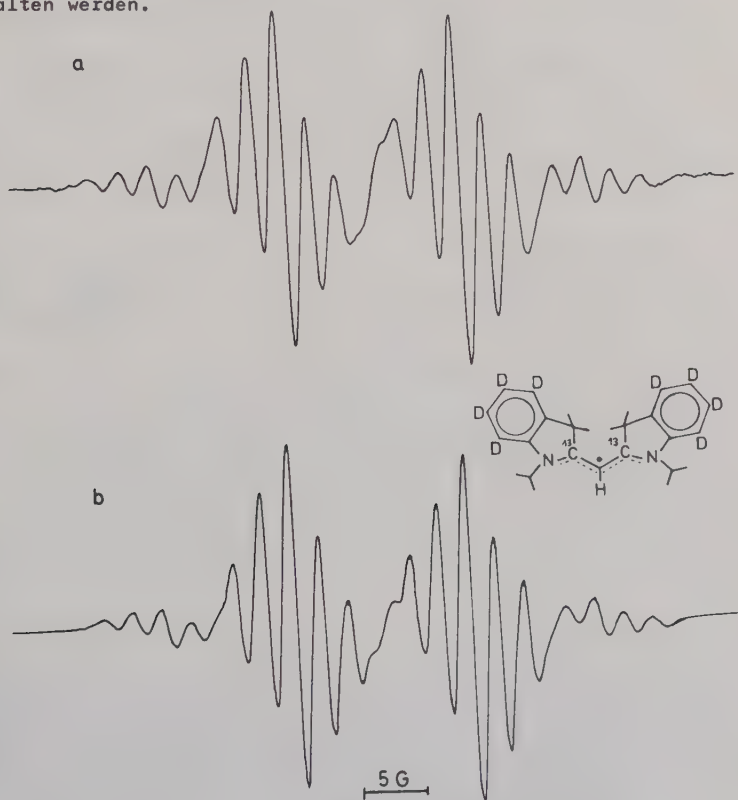


Abb. 4 ESR-Spektren: a) Gemessen mit dem partiell in Pos. 2 ^{13}C -markierten Monomethincyanin $[D_8]-1c$; b) berechnet mit den Werten der Kopplungskonstanten in Tabelle 1, $2 \times {}^1H$ mit $a_{i-Propyl}^H = 0.46$ G, $\delta H = 0.62$ G für den nicht markierten Anteil und $\delta H = 1.15$ G für den markierten Anteil.

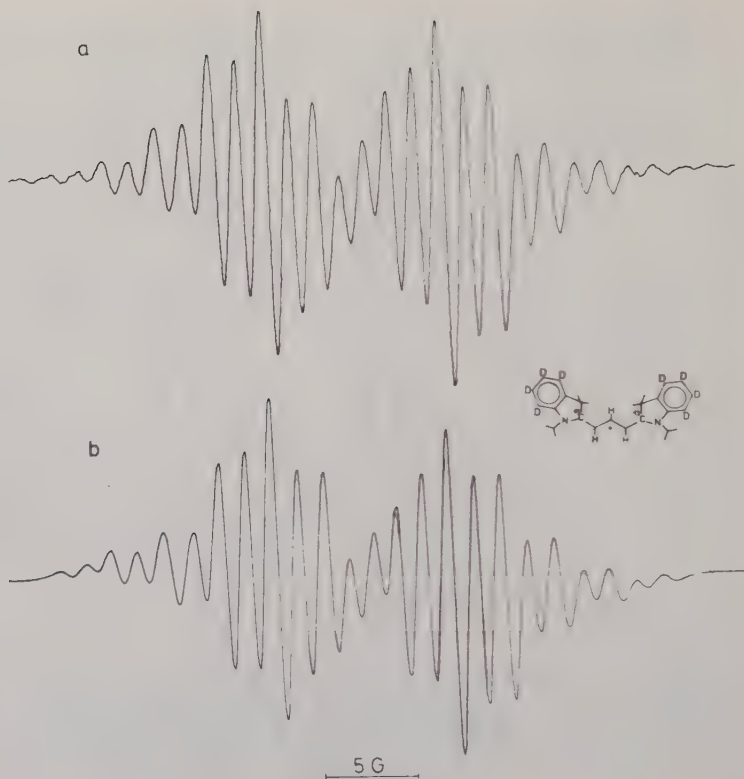


Abb. 5 ESR-Spektren: a) Gemessen mit dem partiell in Pos. 2 markierten Trimethincyanin $[D_8]-2c$, Überlagerung von 12 Scans; b) berechnet mit den Werten der Kopplungskonstanten in Tabelle 1, $2 \times {}^1H$ mit $a_{i-Propyl}^H = 0.25$ G, $\delta H = 0.41$ G für den nicht markierten Anteil und $\delta H = 0.83$ für den markierten Anteil.

3.1.1.3 Diskussion der Ergebnisse

Für die untersuchten Systeme wurden Spindichteberechnungen nach dem Verfahren von McLACHLAN²⁰⁾ durchgeführt. Ein unmittel-

barer Vergleich zwischen diesen Werten und den Werten der Protonen-
kopplungskonstanten ist möglich bei $[D_8]-2c$, wo eine ebene Konfigu-
ration erwartet werden kann. ⁺⁾ Für die Coulomb- und Resonanzinte-
grale wurden die Werte $\alpha_C = \alpha_o$, $\beta_{CC} = \beta_o$, $\alpha_N = \alpha_o + \beta_o$, $\beta_{CN} = 0.7 \beta_o$
für die Bindung des N-Atoms zum C-Atom in 2-Stellung ²³⁾ und $\beta_{CN} =$
 $0.7 \beta_o$ für die Bindung des N-Atoms zum Phenyl-C-Atom ⁺⁺⁾ benutzt,
wo α_o bzw. β_o Coulomb- bzw. Resonanzintegrale beim Benzol darstellen.

In der Literatur werden für α_N und β_{CN} sehr verschiedene Werte an-
gegeben ²⁴⁾. Die Spindichten an den protonenträgenden C-Atomen hängen
jedoch nicht sehr stark von diesen beiden Parameterwerten ab. Gleiche
Beträge wie bei den vorliegenden Rechnungen wurden zur Beschrei-
bung der Lichtabsorption der Polymethincyanine verwendet ²³⁾. Als
Wert für den λ -Parameter wurde 1.2 benutzt. Die Ergebnisse sind in
Tabelle 1 zusammengefaßt. Der Wert des Verhältnisses der Spindichten
an C-8 und C-9 ist in guter Übereinstimmung mit dem Wert der ent-
sprechenden Größe für die Protonenkopplungskonstanten. Für die Pro-

⁺⁾ Für Bis-[3-äthyl-benzthiazol-2-yl]-trimethiniumbromid hat
WHEATLEY²¹⁾ durch Röntgenstrukturanalyse eine ebene Form des
Molekülgerüsts nachgewiesen. Demgegenüber finden BOROWIAK,
BOKII und STRUCHKOW²²⁾ bei Bis-[äthyl-thiazolin-2-yl]-trime-
thiniumjodid eine verdrehte Struktur. Das Kalottenmodell der
hier betrachteten Verbindung deutet jedoch keine sterische
Wechselwirkung zwischen verschiedenen Gruppen des Moleküls an,
die eine Aufhebung der Planarität des Molekülgerüsts zur Fol-
ge haben könnte. Außerdem dürfte die bei den letztgenannten
Autoren angegebene unsymmetrische Struktur höchstens im Kri-
stall verwirklicht sein.

⁺⁺⁾ Alle Spindichteberechnungen wurden unter Einschluß der Benzol-
kerne der Endgruppen durchgeführt. Absolutwerte der Spindichten
in diesem Bereich sind kleiner als 0.007.

portionalitätskonstante der McConnell-Gleichung erhält man allerdings im Mittel den Betrag $|Q_{C-H}^H| = 23.3 \text{ G}$, während $Q_{C-H}^H = -27 \text{ G}$ als geeignetster Wert für Neutralradikale gilt. Für die Berechnung der Protonenkopplungskonstanten der Radikale aus Cyaninen des Indolenins in Kap. 3.1 wird $Q_{C-H}^H = -23.3 \text{ G}$ verwendet; für die meisten der hier berechneten Größen erhält man jedoch mit dem zweiten Wert annähernd die gleichen Ergebnisse.

^{13}C -Kopplungskonstante a_2^C des C-Atoms in 2-Stellung und Spindichten sind verknüpft durch die Karplus-Fraenkel-Beziehung²⁵⁾, die im vorliegenden Fall in der Form

$$(1) \quad a_2^C = Q_2 \rho_2 + Q_{C_8-C}^C \rho_8 + Q_{N-C}^C \rho_1$$

geschrieben werden kann. In (1) sind ρ_1 , ρ_2 und ρ_8 die Spindichten an den durch den Index gekennzeichneten Atomen, und für Q_2 gilt

$Q_2 = S^C + Q_{C-C_8}^C + Q_{C-C_3}^C + Q_{C-N}^C$, wo S^C den Beitrag der 1s-Elektronen, die Größen $Q_{C-C_8}^C$, $Q_{C-C_3}^C$ und Q_{C-N}^C die Beiträge der drei Bindungen darstellen. S^C , $Q_{C-C_8}^C$ und $Q_{C_8-C}^C$ haben nach KARPLUS und FRAENKEL^{25a)} die Werte $S^C = -12.7 \text{ G}$, $Q_{C-C_8}^C = 14.4 \text{ G}$ und $Q_{C_8-C}^C = -13.9 \text{ G}$. Für $Q_{C-C_3}^C$ wurde als Abschätzung der Betrag 30.0 G angegeben^{25b)}. Sehr unterschiedliche Werte liegen in der Literatur für Q_{C-N}^C und Q_{N-C}^C vor²⁶⁾.

Wir bestimmen daher Q_2 aus dem experimentellen Wert der Kopplungskonstanten $a_2^C = 12.1 \text{ G}$ von $[\text{D}_8]_{-2\equiv}$ mit Hilfe von (1) unter der Annahme, daß das Glied $Q_{N-C}^C \rho_1$ wegen des kleinen absoluten Betrages von ρ_1 vernachlässigt werden kann. Diese Rechnung ergibt $Q_2 = 26.4 \text{ G}$.^{+) Der}

^{+) s. Anmerkung S. 19.}

aufgrund der Vernachlässigung von $Q_{N-C}^C \rho_1$ entstehende Fehler sollte kleiner sein als 0.6. G. Dies zeigt eine Abschätzung mit dem Wert $Q_{N-C}^C = -20.5 \text{ G}^{26)}$, der eine untere Grenze für diesen Parameter darstellen dürfte, und dem Spindichtewert $\rho_1 = 0.029$ von Tabelle 1. Er ist demnach geringer als der Fehler, der der Unsicherheit des Betrages von $Q_{C_8-C}^C$ zuzuschreiben ist, wo auch $Q_{C_8-C}^C = -10.6 \text{ G}$ angegeben wird²⁵⁾.

Am Kalottenmodell von l_c läßt sich zeigen, daß zwischen den vier Methylgruppen an C_3 und C_3 , eine starke sterische Wechselwirkung besteht, die eine Verdrillung der C-C-Bindung zwischen den C-Atomen in 2- bzw. 2'-Stellung und dem meso-C-Atom bewirkt. Der Betrag der Kopplungskonstante a_8^H des meso-Protons hängt daher nicht nur von der Spindichte ρ_8 an diesem C-Atom, sondern gemäß der Beziehung²⁷⁾

$$(2) \quad a_8^H = Q_{C-H}^H \rho_8 + 4B_{\pi\sigma}^H \rho_2 \sin^2 \varphi_{2,8}$$

auch von der Spindichte $\rho_2 = \rho_2$, an den Nachbar-C-Atomen ab und hat einen besonders großen Betrag, wenn die Vorzeichen von ρ_2 und ρ_8 verschieden sind, da Q_{C-H}^H negativ, $B_{\pi\sigma}^H$ dagegen positiv ist. In

(2) stellt $\varphi_{2,8}$ den Verdrillungswinkel der betrachteten Verbindung dar. Aus den Kopplungskonstanten geeigneter Radikale, deren Konformation bekannt ist, erhält man für $B_{\pi\sigma}^H$ Werte zwischen 50 und 90 G²⁸⁾.

^{+) Berechnet man mit Hilfe dieses Betrages von Q_2 und den vorseitig angegebenen Werten für S^C , $Q_{C-C_8}^C$ und $Q_{C-C_3}^C$ den Wert des Parameters Q_{C-N}^C , dann erhält man im Gegensatz zu der Erwartung den negativen Betrag $Q_{C-N}^C = -5.3 \text{ G}$.}

Tabelle 1 Berechnete und experimentelle ESR-Parameter der Radikale $\underline{1c}$ und $\underline{2c}$ (s. Formelschema S. 10).

Radikal	Position	Spindichten ber.	von	Werte der Kopplungskonstanten in G		g- Faktor
				berechnet	gemessen	
$\underline{1c}$	1,1'	0.004 ^{a)}	^{14}N		2.29	2.0024
	2,2'	0.588 ^{a)}	^{13}C	20.1 ^{a)}	20.22	
	8	-0.152 ^{a)}	1H		13.81	
$\underline{2c}$	1,1'	0.029	^{14}N		1.48	2.0028
	2,2'	0.398	^{13}C		12.10	
	8,8'	-0.115	1H	2.68	2.80	
	9	0.423	1H	-9.86	9.71	

a) Mit $\varphi_{2,8} = \varphi_{2',8} = 14^\circ$

(2) oder vergleichbare Beziehungen sind in der Literatur häufig zur Aufklärung der sterischen Verhältnisse eines Radikalmoleküls aus ESR-Daten verwendet worden. Soweit Verdrillungswinkel berechnet werden, dürfen nur in groben Grenzen richtige Ergebnisse erwartet werden, da Beziehungen wie (2) auf Näherungsansätzen beruhen und die Parameterwerte nur ungenau bekannt sind.

Wird bei der Berechnung der Spindichten die Abhängigkeit des Resonanzintegrals $\beta_{2,8}$ der betrachteten Bindung vom Verdrillungswinkel $\varphi_{2,8}$ wie üblich durch $\beta_{2,8} = \beta_0 \cdot \cos \varphi_{2,8}$ berücksichtigt, dann erhält man bei $\varphi_{2,8} = 14^\circ$ die Spindichtewerte der Tabelle 1, mit denen man aus (2) mit $B_{H_8}^H = 70$ G den experimentellen Wert von a_8^H berechnet.

Der nach (1) berechnete Wert der ^{13}C -Kopplungskonstanten a_2^C ist um

2,6 G kleiner als der beobachtete Wert. Diese Abweichung kann durch die Verdrillung des Moleküls gedeutet werden: Es ist ein vom Verdrillungswinkel abhängiger Anteil Δa_2^C an a_2^C zu berücksichtigen, der auf Hyperkonjugation beruht und zu dem mit (1) berechneten Wert zu addieren ist. Er wurde in entsprechenden Fällen für die ortho-C-Atome von Perchlorotriphenylmethyl²⁹⁾ und einiger aromatischer Nitroverbindungen³⁰⁾ nachgewiesen und ergibt sich aus der Beziehung²⁹⁾

$$(3) \Delta a_2^C = 19 \varphi_2 \sin^2(2\varphi_{2,8}).$$

Benutzt man für $\varphi_{2,8}$ den oben ermittelten Betrag, dann erhält man aus (1) und (3) den korrigierten Wert der Tabelle 1 für a_2^C , der sehr gut mit dem experimentellen Wert übereinstimmt.

Die Stabilität der untersuchten Radikale nimmt mit zunehmender Kettenlänge stark ab. Die Halbwertszeit beträgt 10 Minuten für $\underline{1c}$ und 5 Sekunden für $\underline{2c}$ bei elektrolytischer Reduktion in Acetonitril. Bei der Reduktion des Kations $[D_8]-\underline{3c}$ wurde ein Radikal erhalten, dessen ESR-Spektrum (Abb. 6) allerdings keine Hyperfeinstruktur zeigt. Es konnte nur in geringer Konzentration erzeugt werden und zerfällt sofort nach Abschalten der Elektrolysespannung. Die Variation der Temperatur führte zu keiner Verbesserung des Resultats.

3.1.2 Trinucleare Cyanine

Ein Polymethincyanin von formal dreizähliger Symmetrie wird erhalten, wenn an Stelle des meso-Protons eines dinuclearen Cyanins ein entsprechender dritter Zweig an das meso-C-Atom tritt. Dies führt zu Dikationen bei ungerader Anzahl, zu Monokationen bei gerader Anzahl von Kettenatomen in jedem Zweig²³⁾. Die Radikale, die durch Reduktion aus den trinuclearen Polymethincyaninen erhalten werden, sind stabiler als die der jeweils entsprechenden dinuclearen Cyanine.

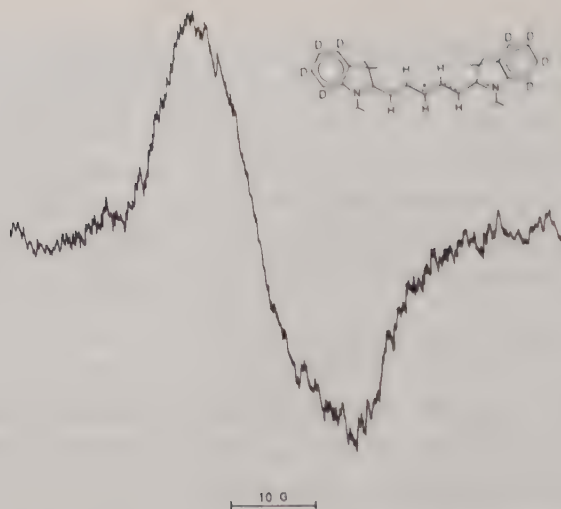
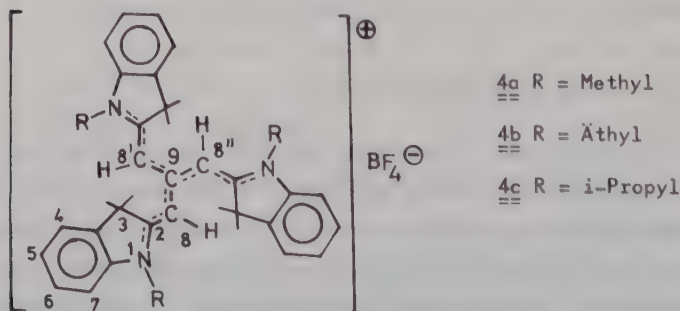


Abb. 6 ESR-Spektrum des Neutralradikals aus dem Pentamethincyanin $[D_8]-3c$.

3.1.2.1 Trinucleares [1.1.1] Tetramethincyanin; Ergebnisse

Durch Reduktion des [1.1.1] Tetramethincyanins ^{+) 4}



entsteht ein Neutralradikal, das im Falle von 4b mit einer Halbwertszeit von 20 Minuten das stabilste der hier untersuchten Cyanin-Radikale darstellt.

^{+) Zur Nomenklatur s. 23).}

Das ESR-Spektrum von $[D_{12}]-4c$, bei dem die Hfs etwas besser aufgelöst ist als bei $4b$, ist in Abb. 7a wiedergegeben. Die Linienbreite weist auch hier den relativ großen Wert von 1.24 G auf; dementsprechend ist nur die Hfs-Aufspaltung durch die Kettenmethinprotonen deutlich erkennbar. Die weitere Hfs-Aufspaltung durch die N-Atome ist nur unvollständig aufgelöst; deren Kopplungskonstante $a_1^N = 1.38$ G kann jedoch durch Spektrumsimulation (Abb. 7b) ermittelt werden. Schwierigkeiten bereitet die Messung der ^{13}C -Kopplungskonstanten für das C-Atom in 2-Stellung. Der Betrag der betrachteten Kopplungskonstante ist nicht so groß, daß die ^{13}C -Satelliten außerhalb des Bereichs der Resonanzsignale des nicht- ^{13}C -markierten Radikals liegen.

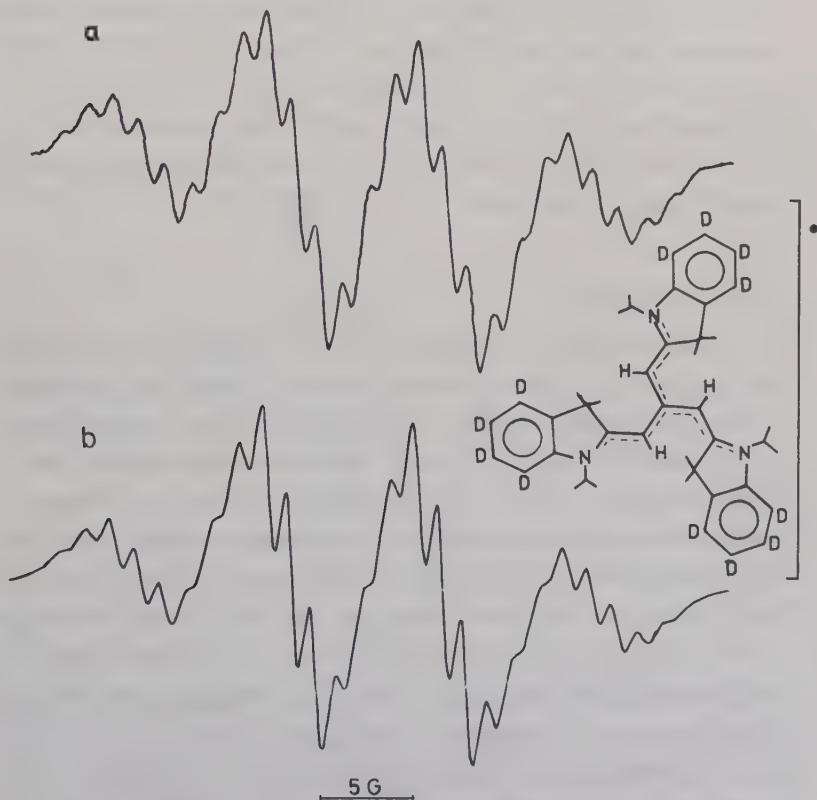


Abb. 7 ESR-Spektren: a) Gemessen mit dem trinuclearen Tetramethincyanin $[D_{12}]-4c$, Überlagerung von 9 Scans; b) berechnet mit den Werten der Kopplungskonstanten in Tabelle 2, S. 28 und $\mathcal{H} = 1.22$ G.

Bei dem gegebenen Anreicherungsgrad von 11.5 % ist deren Intensität noch so klein, daß sie nur als geringfügige Veränderung des ESR-Spektrums der unmarkierten Substanz in Erscheinung treten und daher nicht eindeutig zuzuordnen sind. Dieser Sachverhalt ist aus der Simulation Abb. 8b zum experimentellen Spektrum der in 2-Stellung ^{13}C -markierten Substanz $[\text{D}_{12}]_{-4\text{C}}$ Abb. 8a zu erkennen, wo der Beitrag des nicht-markierten Anteils zum Gesamtspektrum gestrichelt eingezeichnet ist. Der Bereich möglicher Werte kann eingegrenzt werden durch Zuhilfenahme des Spektrums Abb. 9a einer zusätzlich in den Positionen 8,8' und 8'' deuterierten Substanz. Hier bestehen ausgeprägt Unterschiede zwischen dem ESR-Spektrum der ^{13}C -markierten und der nicht-markierten Substanz. Die beste Übereinstimmung zwischen experimentellem und simuliertem Spektrum ergibt sich für $a_2^{\text{C}} = 8.36 \text{ G}$. Ein aufgrund von Abb. 9 nicht ganz ausscheidbarer Wert ist 10.87 G . Mit diesem Wert ergibt sich jedoch im Falle des Spektrums Abb. 8 eine Simulation, die schlechter mit dem experimentellen Spektrum übereinstimmt als die Simulation mit $a_2^{\text{C}} = 8.36 \text{ G}$.

3.1.2.2 Diskussion

Dem ^1H -NMR-Spektrum des Kations 4a ist zu entnehmen, daß entweder statisch oder durch sehr schnellen Wechsel zwischen Konformationen niedrigerer Symmetrie im zeitlichen Mittel eine dreizählige Symmetrie vorliegt²³⁾. Bei R = i-Propyl deutet das Kalottenmodell des Moleküls starke sterische Wechselwirkungen zwischen der i-Propyl-Gruppe, den beiden Methylgruppen des benachbarten Zweiges und einer Kettenmethingruppe an, die eine ebene Konformation ausschließen sollten. Zu erwarten ist eine Konformation, bei der die drei Zweige propellerartig verdreht sind. Diese Erwartung wird bestätigt durch die Quartettaufspaltung im ESR-Spektrum von $[\text{D}_{12}]_{-4\text{C}}$ (Abb. 8a), die eindeutig den drei Protonen 8,8' und 8'' zuzuordnen ist, was dreizählige Symmetrie auch beim Radikal sicherstellt, und durch den Betrag der Kopplungskonstanten a_8^{H} , der um 6.1 G größer ist als der

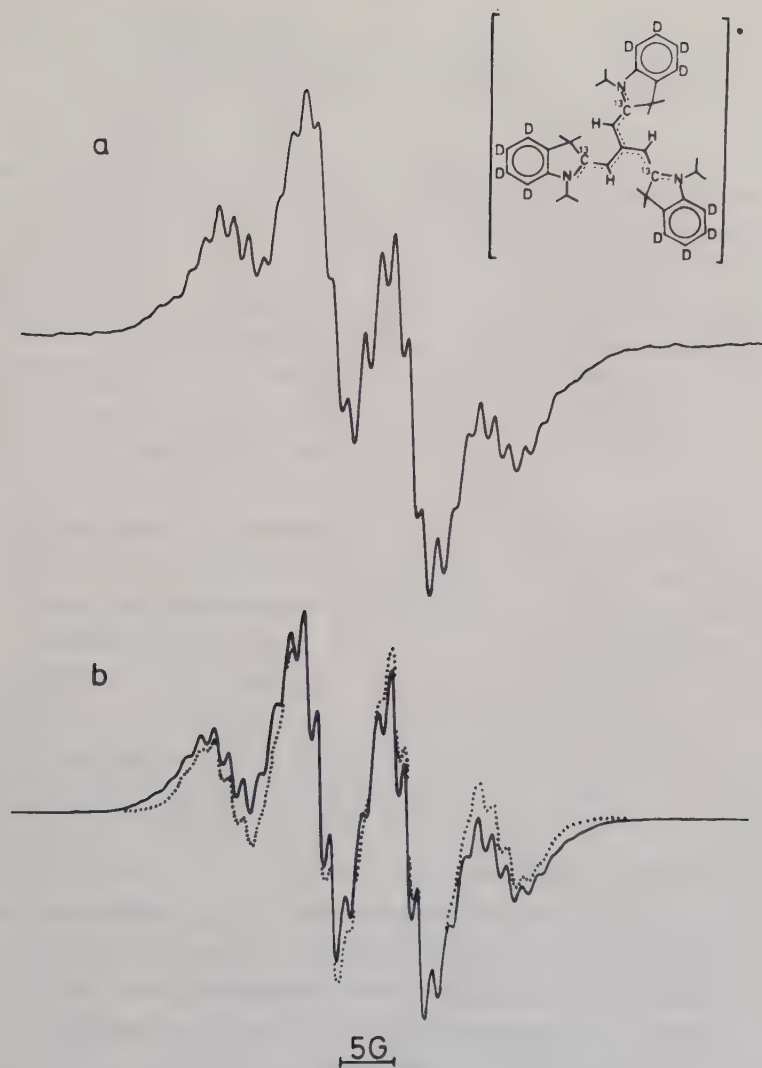


Abb. 8 ESR-Spektren: a) Gemessen mit dem in Pos. 2 partiell ^{13}C -markierten trinuclearen Tetramethincyanin $[\text{D}_{12}]\text{-4C}$, Überlagerung von 9 Scans; b) berechnet mit den Werten der Kopplungskonstanten in Tabelle 2, S.28 und $\delta\text{H} = 1.45 \text{ G}$.

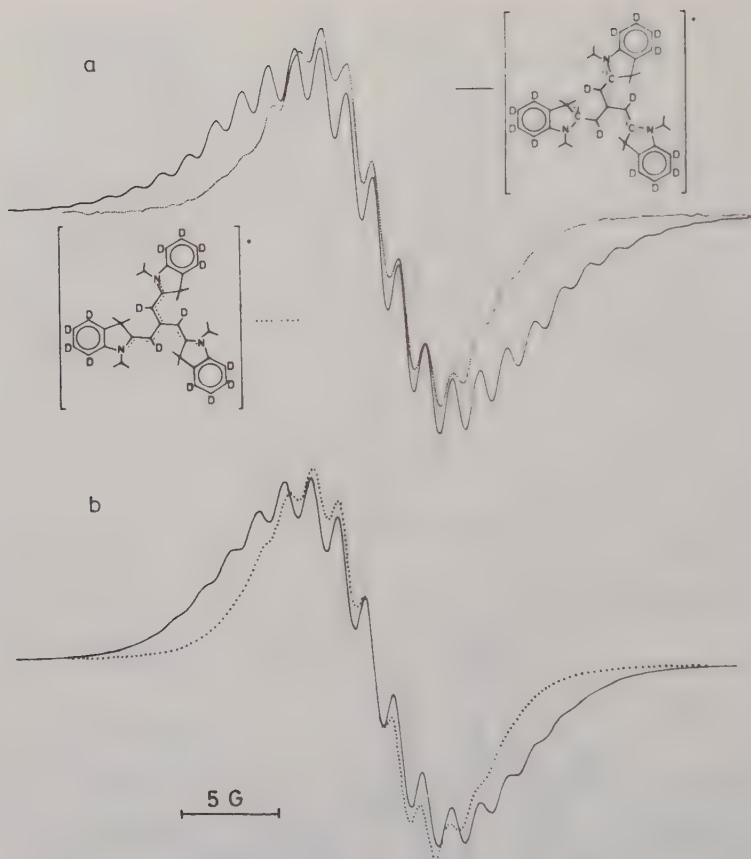


Abb. 9 ESR-Spektren: a) Messung mit dem in Pos. 8,8' und 8'' deuterierten trinuclearen Tetramethincyanin $[D_{12}]_4C$ (punktierte Kurve) sowie mit der zusätzlich in Pos. 2 partiell ^{13}C -markierten Verbindung (ausgezogene Kurve), Überlagerung von 8 bzw. 5 Scans; b) entsprechende, mit den Werten der Tabelle 2 und $\delta H = 1.45$ G berechnete Spektren.

mit der McConnell-Beziehung aus der Spindichte am Atom C-8 berechnete Wert (Tabelle 2). Aus dem Betrag der Kopplungskonstanten a_8^H sind obere Grenzwerte für die Verdrillungswinkel $\varphi_{2,8}$ und $\varphi_{8,9}$ zu berech-

nen mit Hilfe der Beziehung

$$(4) \quad a_8^H = Q_{C-H}^H \rho_8 + B_{\pi\sigma}^H \rho \sin^2 \varphi$$

mit $\rho = \rho_2$ und $\varphi = \varphi_{2,8}$ bzw. $\rho = \rho_9$ und $\varphi = \varphi_{8,9}$. $\varphi_{2,8}$ und $\varphi_{8,9}$ haben danach Werte $< 30^\circ$. Verteilt sich die Verdrillung zu etwa gleichen Beträgen auf die beiden Bindungen C_2-C_8 und C_8-C_9 , dann sind die Beträge von $\varphi_{2,8}$ und $\varphi_{8,9}$ wesentlich kleiner als dieser Grenzwert und die Spindichte Verteilung ist praktisch identisch mit der des ebenen Moleküls. Mit dieser Spindichte Verteilung erhält man für die ^{13}C -Kopplungskonstante a_2^C aus (1) den Wert der Tabelle 2. Δa_2^C ist in diesem Fall vernachlässigbar klein.

Beim Kalottenmodell findet man bei 4b eine wesentlich schwächere sterische Wechselwirkung zwischen der Gruppe R und den beiden Methylgruppen des benachbarten Zweiges als bei 4c. Es besteht noch eine Wechselwirkung zwischen der Dimethylgruppe an C_3 und dem Methinproton an C_8 des benachbarten Zweiges, die jedoch nur einen geringeren Grad an Verdrillung erwarten läßt. Tatsächlich ist die Kopplungskonstante der drei Kettenmethinprotonen in 4b mit $a_8^H = 7.4 \text{ G}$ deutlich kleiner als bei 4c.

Tabelle 2 Berechnete und experimentelle ESR-Parameter der Radikale 4 und 5.

Radikal	Position	Spindichten ber.	von	Werte der Kopplungskonstanten in G	
				berechnet	gemessen
<u>4c</u>	1	0.030 ^{a)}	¹⁴ N		1.38
	2	0.294 ^{a)}	¹³ C	9.0 ^{a)}	8.36
	8	-0.088	¹ H		8.36
	9	0.288 ^{a)}			
<u>5</u>	1	0.033			
	2	0.291			
	8	-0.091	¹ H	2.12	~2.4
	9	0.324	¹ H	-7.55	8.5
	10	-0.114			

a) Ebenes Molekül

Abb. 10 zeigt die entsprechende Änderung in den ESR-Spektren beider Radikale. Das Spektrum von 4c wurde für den Vergleich mit dem weniger aufgelösten Spektrum von 4b bei Bedingungen aufgenommen, in denen noch nicht die Hyperfeinstruktur wie in Abb. 7 aufgelöst wird.

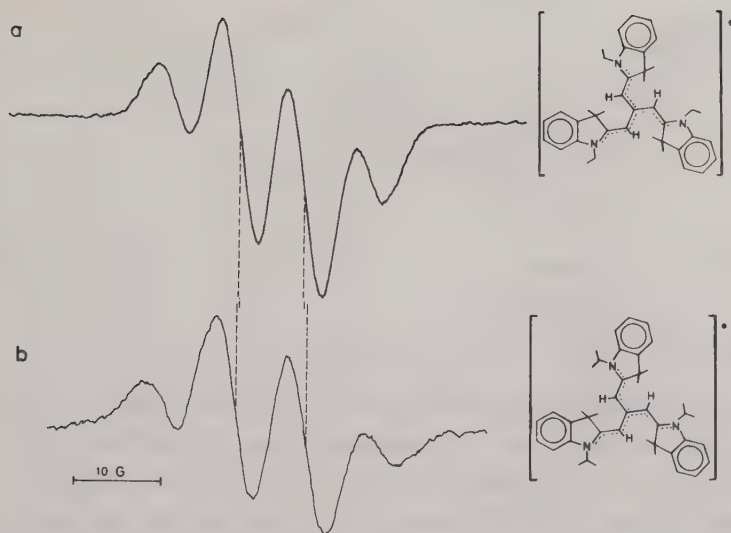
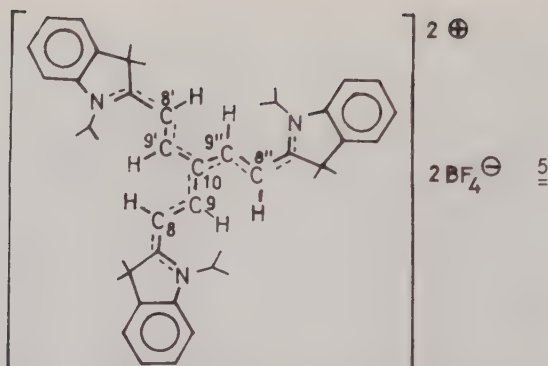


Abb. 10 ESR-Spektren: a) Messung mit dem trinuclearen Tetramethincyanin 4b; b) Messung mit dem entsprechenden Cyanin 4c.

3.1.2.3 Trinucleares [2.2.2] Heptamethincyanin⁺

Im Falle des trinuclearen [2.2.2] Heptamethincyanins 5 ist eine ebene Konfiguration nicht möglich, da das Proton an C_9 mit dem Proton an $C_{8,}$ des Nachbarzweiges in Wechselwirkung steht und entsprechendes für die Protonen an C_9 und C_8 bzw. $C_{9,}$ und C_8 gilt. Zwei Möglichkeiten wurden beim N-methyl-substituierten Dikation diskutiert²³⁾: a) eine propellerartige Struktur wie bei 4 mit C_3 -Symmetrie und b) eine Struktur, bei der einer der Zweige um 90° aus der Molekülebene herausgedreht ist, während die anderen Zweige

⁺) Zur Nomenklatur s. ²³⁾.



zusammen eine all-trans-konfigurierte Form annehmen. Das ^1H -NMR-Spektrum des Dikations 5 mit N-Methylgruppen zeigt, daß im zeitlichen Mittel C_3 -Symmetrie vorliegt²³⁾. Beim Radikal $^{+)}$ würde sich das ungepaarte Elektron bei C_3 -Symmetrie in einem zweifach entarteten Zustand befinden. Es ist daher eine Symmetrieeerniedrigung (Jahn-Teller-Effekt) zu erwarten. Auf diesen Effekt wird später am Beispiel trinuclearer Polymethinoxonole ausführlicher eingegangen (s. Kapitel 6.2).

Das Spektrum von $[\text{D}_{12}]^{-}\text{-}\underline{5}$ (Abb. 11a) zeigt ein schlecht aufgelöstes Triplett.

Um die Aussage, daß ein Triplett mit den Intensitätsverhältnissen 1:2:1 vorliegt, besser absichern zu können, wurde auch das ESR-Spektrum der zusätzlich in den Positionen 8,8' und 8'' deuterierten Verbindung aufgenommen (Abb. 11b), bei dem diese Zahlenverhältnisse eindeutig vorliegen. Dieses Spektrum gestattet auch die eindeutige Zuordnung der Triplettaufspaltung. Es sind demnach nur zwei der

$^{+)}$ Die Existenz eines stabilen Radikals dieser Art wurde zuerst von Prof. C. REICHARDT und Prof. F.W. STEUBER ESR-spektroskopisch nachgewiesen (private Mitteilung).

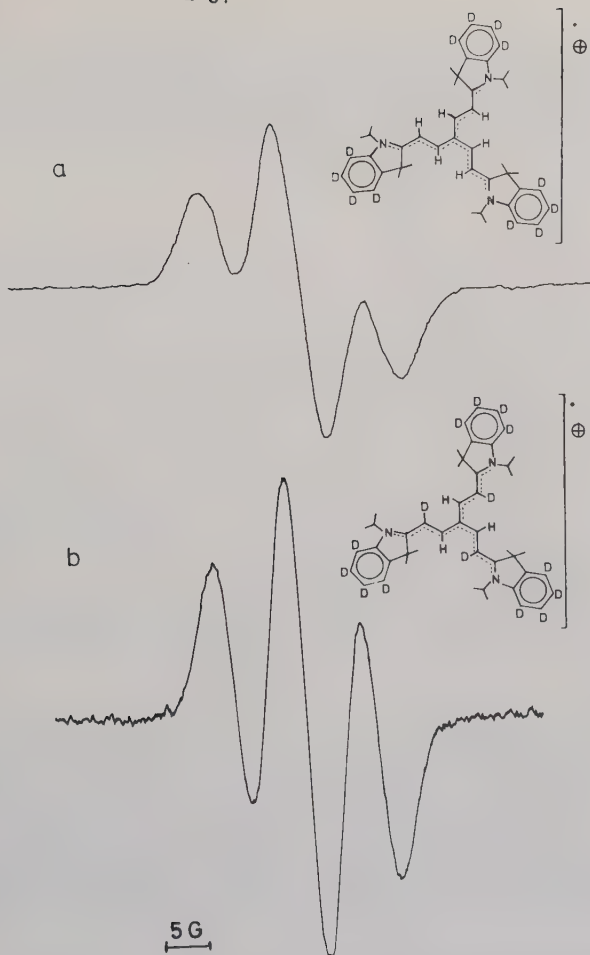


Abb. 11 ESR-Spektren: a) Gemessen mit dem trinuclearen Heptamethin-
cyanin $[D_{12}]_{-5}$; b) zusätzlich in den Pos. 8, 8' und 8''
deuterierte Substanz.

drei Protonen an C_9 , C_9 , und $C_{9,1}$, äquivalent; d.h. die erwartete
Symmetrierniedrigung liegt tatsächlich vor.

Bei sorgfältiger Wahl der Meßbedingungen konnte im Falle von $[D_{12}]^{-5}$ ein ESR-Spektrum mit weiter aufgelöster Hyperfeinstruktur erhalten werden, die allerdings zur Interpretation noch nicht ausreicht (Abb. 12).

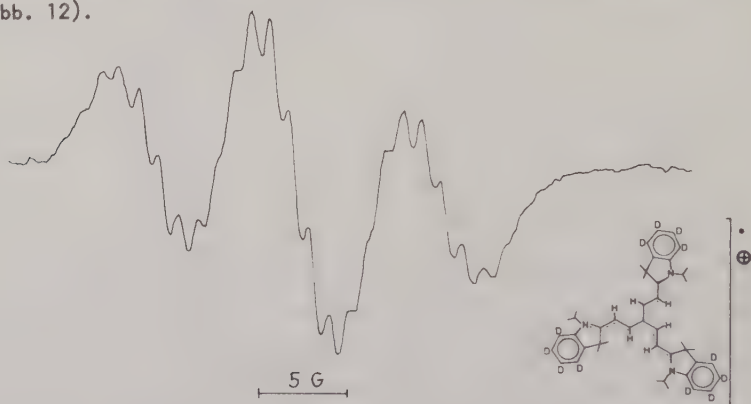


Abb. 12 ESR-Spektrum des trinuclearen Heptamethincyanins $[D_{12}]^{-5}$ mit Andeutung von Hyperfeinstruktur.

Die Werte der Kopplungskonstanten, die sich aus den Spektren ermitteln lassen, sind in Tabelle 2, S. 28 wiedergegeben. a_8^H kann nur näherungsweise bestimmt werden. Den experimentellen Daten gegenübergestellt sind berechnete Werte von Spindichten und Kopplungskonstanten für das entsprechende ebene dinucleare Pentamethincyanin.

3.2 Radikale durch Oxidation

Nachdem es gelungen war, die durch Reduktion aus Polymethinfarbstoffen gebildeten Radikale ESR-spektroskopisch nachzuweisen, sollte versucht werden, auch die polarographisch gefundene zweite Redoxstufe (vgl. ⁹⁾, sowie Abschnitt 10. dieser Arbeit), die aus einer Oxidation der Polymethinfarbstoffe hervorgeht, ESR-spektroskopisch

nachzuweisen. Tatsächlich konnten durch elektrolytische Oxidation des Indolenin-mono- bzw. -trimethincyanins $\underline{1c}$ bzw. $\underline{2c}$ in Acetonitril an der Pt-Anode Radikale mit hochaufgelösten ESR-Spektren erhalten werden.

3.2.1 Monomethincyanin $[D_8]-\underline{1c}$

Bei der elektrolytischen Oxidation von $[D_8]-\underline{1c}$ entsteht bei einer an der Zelle anliegenden Spannung zwischen 2.5 und 3.5 V ein Radikal (Halbwertszeit 5 - 6 Min.), dessen ESR-Spektrum Abb. 13 zeigt.

Die Simulation erfolgte nach einem Optimierungsverfahren, bei dem der relative Korrelationskoeffizient r zwischen dem experimentellen und dem berechneten Spektrum maximiert wird⁺). Die folgenden Kopplungssätze ergeben einen Korrelationskoeffizienten $r = 0.987$:

$$3.5 \text{ G} \quad (2H)$$

$$3.1 \text{ G} \quad (2N)$$

Die zugehörige Simulation ist in Abb. 13b dargestellt. Das Vorliegen von zwei äquivalenten Protonen, die mit einer Kopplungskonstante dieser Größe (3.5 G) koppeln, ist unerwartet. Zu erwarten wäre - bei der Bildung des Radikal-Dikations - die Kopplung nur eines Protons (der meso-Methin-Gruppe). Eine entsprechende Optimierung (Abb. 13c) unter der Berücksichtigung von nur einem koppelnden Proton liefert die Kopplungssätze:

$$6.0 \text{ G} \quad (1H)$$

$$3.4 \text{ G} \quad (2N),$$

- allerdings bei einem wesentlich niedrigeren Korrelationskoeffizienten $r = 0.926$. Bei dem vorliegenden Unterschied in den Beträgen

⁺) Rechenprogramm Dr. F. BÄR

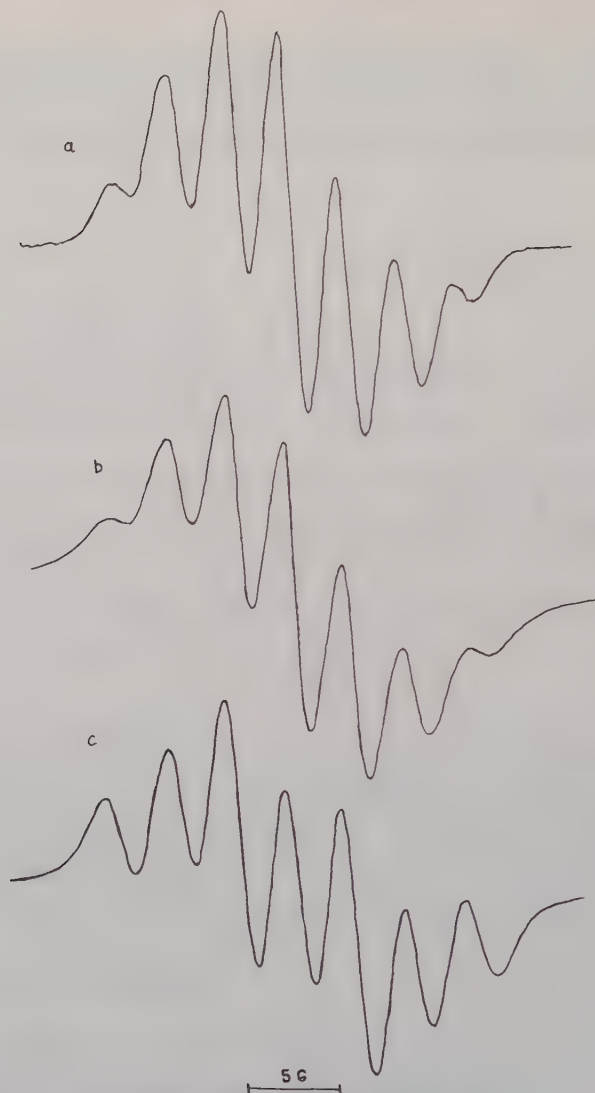


Abb. 13 a) ESR-Spektrum des durch Oxidation von $[D_8]_{-1c}$ erhaltenen Radikals; b) berechnet mit den Werten des ersten Kopplungssatzes S. 33 ($r = 0.987$), $\delta H = 2.2$ G; c) berechnet mit den Werten des zweiten Kopplungssatzes S. 33 ($r = 0.926$), $\delta H = 2.2$ G.

der Korrelationskoeffizienten ist eine eindeutige Entscheidung zugunsten der Interpretation mit zwei äquivalenten Protonen möglich³¹⁾. Eine Zuordnung der entsprechenden Kopplungssätze zum Radikal-Dikation von $[D_8]_{-1c}$ verlangt aber zwei Voraussetzungen, die im vorliegenden Fall nicht gegeben sind:

1. Die auf Hyperkonjugation beruhende Kopplung der beiden Methinprotonen der N-i-Propyl-Gruppen müßte über die für den Übergang von Radikalanionen zu den entsprechenden Radikalkationen bekannte Zunahme³²⁾ hinaus stark vergrößert sein; denn diese Kopplungskonstante beträgt im entsprechenden Neutralradikal $[D_8]_{-1c}$ nur 0.46 G.
2. Im Radikal-Dikation von $[D_8]_{-1c}$ müßte die Kopplungskonstante a_8^H kleiner sein als die simulierte Linienbreite (2.2 G).
Nach der Orbitalsequenz ist aber für C_8 eine hohe Spindichte zu erwarten.

Bei dem gefundenen Radikal kann es sich somit nicht um das durch Einelektronenoxidation aus dem Cyanin $[D_8]_{-1c}$ gebildete Dikation handeln. Die Größe des g-Faktors ($g = 2.0025$) im Vergleich mit dem g-Faktor des Neutralradikals $[D_8]_{-1c}$ ($g = 2.0024$) spricht für die Bildung eines π -Radikals.

Weitere Untersuchungen zur Natur dieses Radikals (insbesondere gezielte präparative Substitutionen der Ausgangsverbindung) konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr vorgenommen werden.

3.2.2 Trimethincyanin $[D_8]_{-2c}$

Bei der elektrolytischen Oxidation von $[D_8]_{-2c}$ in Acetonitril wird ein Radikal erhalten (Halbwertszeit 1 - 2 Min.), dessen ESR-Spektrum Abb. 14 zeigt.

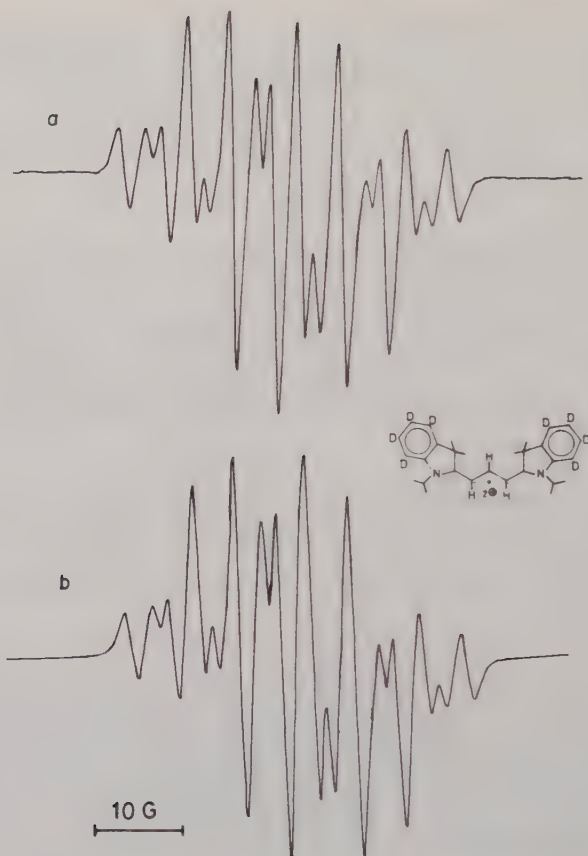


Abb. 14 ESR-Spektren: a) Radikaldikation des Trimethincyanins $[D_8]-2c$; b) berechnet mit den Kopplungskonstanten der Tabelle 3 und $\delta H = 1.55$ G.

Durch Computersimulation lassen sich die in Tabelle 3 aufgeführten experimentellen Kopplungskonstanten ermitteln.

Tabelle 3 Experimentelle und berechnete Protonen - und ^{13}C -
Kopplungskonstanten des Radikal-Dikations aus
 $[\text{D}_8]_{-2c}$ (Kopplungskonstanten in G).

Koppeln- der Kern	$a_{\text{exp.}}$	$\rho_{\text{ber.}}$ a)	$a_{\text{ber.}}$ b)	$a_{\text{ber.}}$ c)	$a_{\text{ber.}}$ d)	$a_{\text{ber.}}$ e)	$a_{\text{ber.}}$ f)
$^1\text{H}_{8,8'}$	8.21	0.373	-9.46	-9.40	-10.3	-11.5	-10.35
$^1\text{H}_9$	3.16	-0.085	2.18	2.64	2.3	3.0	8.12
$^{14}\text{N}_{1,1'}$	4.96	0.195					9.75
$^{13}\text{C}_{2,2'}$	7.65	0.025	-8.40				- 12.73

a) McLachlan-Rechnung mit folgenden Parametern:³³⁾

$h_{\text{N}} = 1.2$, $k_{\text{CN}} = 1.0$, k_{CN} (Bindung zum Phenylring) = 0.7,

b) aus $\rho_{\text{ber.}}$ und $Q_{\text{C-H}}^{\text{H}} = -25.4 \text{ G}$ ³⁴⁾ nach McConnell-Beziehung berechnet,

c) nach Colpa-Bolton-Beziehung³⁵⁾ mit den Parametern³⁶⁾ berechnet,

d) nach GNP-Beziehung³⁷⁾ mit den Parametern³⁶⁾ berechnet,

e) nach Kombination von c) und d) berechnet³⁸⁾, Parameter³⁹⁾,

f) INDO-Rechnung⁴⁰⁾; Molekülgeometrie²¹⁾.

Im Gegensatz zum entsprechenden Neutralradikal $[\text{D}_8]_{-2c}$ (Vgl. S. 20) findet man einen kleinen Betrag für a_9^{H} und große Beträge für a_8^{H} und a_1^{N} , da das ungepaarte Elektron im Radikal-Dikation das nächst tiefere MO mit einem Knoten an C_9 besetzt. Entsprechend kehren sich die Größenverhältnisse der Spindichten an den anderen Atomen der Polymethinkette um.

Für die Berechnung von Protonenkopplungskonstanten aus den Spindichten in Radikal-Ionen existieren verschiedene theoretische An-

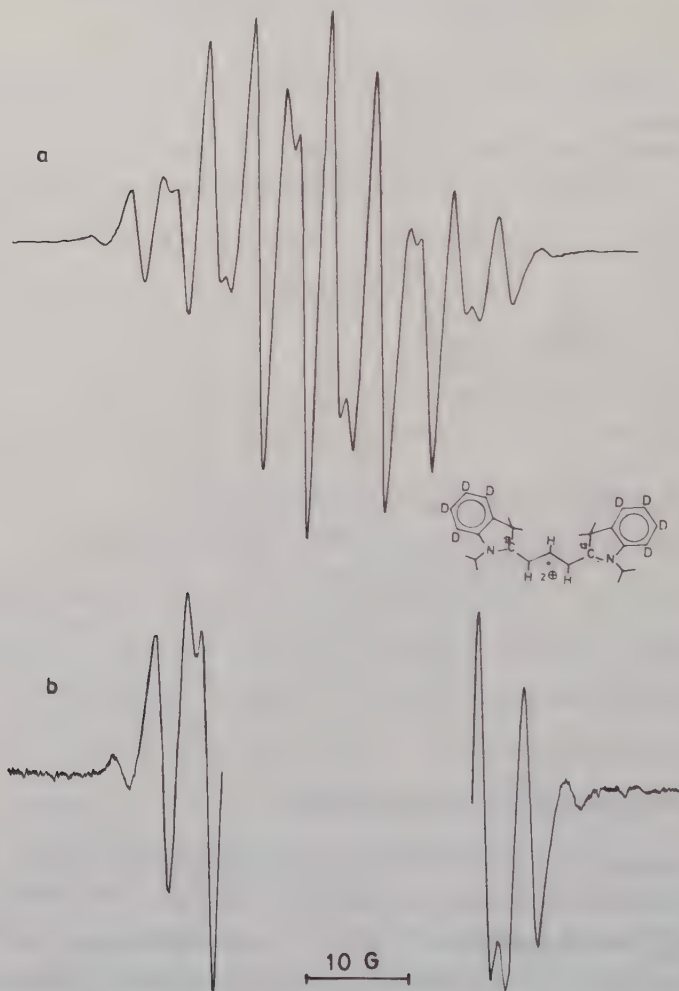


Abb. 15 ESR-Spektren: a) Radikal-Dikation des Trimethincyanins $[D_6]-2\bar{c}$ mit ^{13}C -Satellitenlinien; b) Endlinien des gleichen Spektrums bei höherer Verstärkung.

sätze⁴¹⁾, die sich allerdings in ihrem Ergebnis für $\underline{2c}$ kaum unterscheiden. Die nach der INDO-Methode erhaltenen Kopplungskonstanten fallen völlig aus dem Bereich der mit anderen Näherungsmethoden erhaltenen und der experimentellen Werte heraus.

Das ESR-Spektrum des zusätzlich in 2-Stellung ^{13}C -markierten Radikal-Dikations $[\text{D}_8]_{\underline{2c}}$ ist in Abb. 15 dargestellt.

Aus der Lage der Satellitenendlinien läßt sich die in Tabelle 3 angegebene ^{13}C -Kopplungskonstante bestimmen.

Der berechnete Wert ergibt sich nach der Karplus-Fraenkel-Beziehung (1) mit den bei den entsprechenden Berechnungen am Neutralradikal $[\text{D}_8]_{\underline{2c}}$ (S. 18) benutzten π -Parametern, sowie den Spindichten aus Tabelle 3.

Die Ergebnisse am Radikal $[\text{D}_8]_{\underline{2c}}$ haben gezeigt, daß Radikal-Dikationen aus Polymethincyaninen eine für ESR-Messungen ausreichende Stabilität besitzen. Ihr Nachweis beim photographischen Prozeß sollte daher unter geeigneten Bedingungen möglich sein, falls die Sensibilisierung durch Elektronenübertragung erfolgt (vgl. Einleitung).

4. Radikale aus Polymethincyaninen mit Chinolin-, Benzoxazol- und Benzthiazol-Endgruppen

Mit der Methode der Alkali-Reduktion in THF konnten auch von einigen Cyaninen mit anderen als Indolenin-Endgruppen Radikale erhalten werden, die eine zur Messung ausreichende Stabilität besitzen (z.T. mehrere Stunden stabil). Trotz der durch lange paraffinische N-Alkylreste beträchtlich erhöhten Löslichkeit der Cyanine in THF reichte

die bei der Reduktion erhaltene Radikalkonzentration allerdings zur Aufnahme hochaufgelöster ESR-Spektren mit ausreichendem Signal/Rausch-Verhältnis nicht aus (vgl. hierzu Abschnitt 2. und 8.). In allen untersuchten Fällen wurden daher nur intensitätsschwache, breite Singulettts erhalten (Abb. 16 bis 19). Das in Abschnitt 2. bereits angedeutete und in Abschnitt 8. ausführlicher diskutierte Gleichgewicht zwischen dem betreffenden Radikal und diamagnetischen Spezies muß also stark zur Seite der diamagnetischen Spezies verschoben sein.

Die einzelnen hier untersuchten Radikale sind den Abb. 16 bis 19 zu entnehmen.

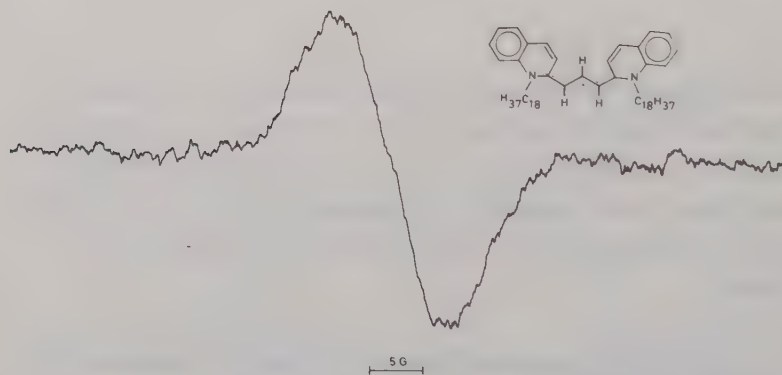


Abb. 16 ESR-Spektrum des Radikals eines Chinolin-Trimethincyanins.

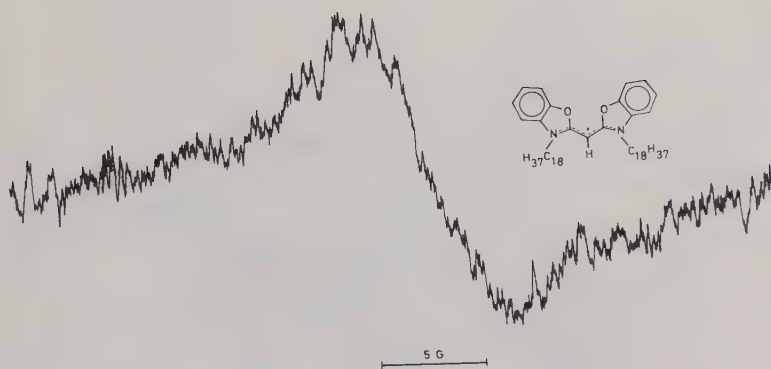


Abb. 17 ESR-Spektrum des Radikals eines Benzoxazol-Monomethincyanins.

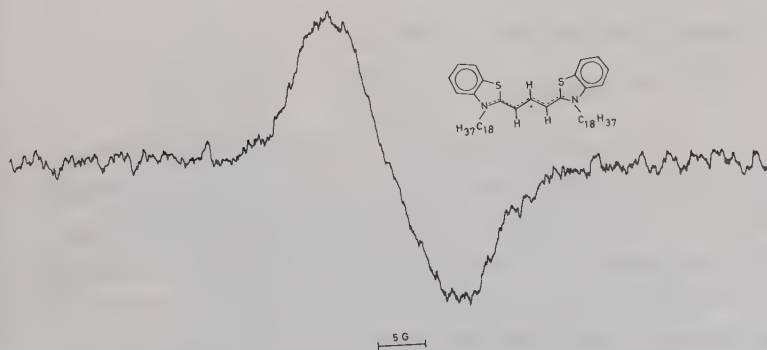


Abb. 18 ESR-Spektrum des Radikals eines Benzthiazol-Trimethincyanins.

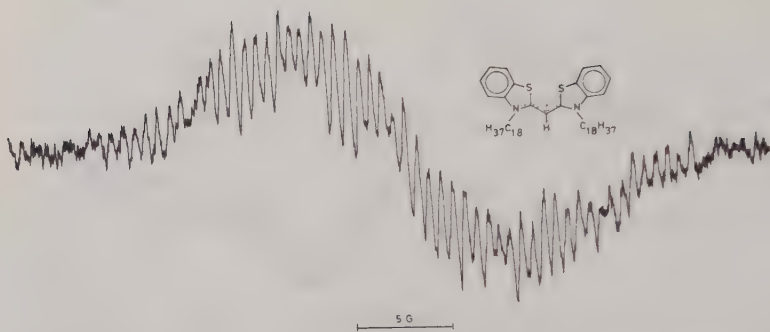


Abb. 19 ESR-Spektrum des Radikals eines Benzthiazol-Monomethincyanins.

5. Radikal eines Aza- und Phosphacyanins

5.1 γ -Aza-trimethincyanin

Nachdem es F. BÄR bereits gelungen war, durch Alkalireduktion des γ -Aza-bis- [3-n-octadecyl-benzthiazol-(2)] -trimethincyanin-perchlorats das entsprechende Neutralradikal 6 (Abb. 20) zu erzeugen und ESR-spektroskopisch nachzuweisen, sollte durch Optimierung der Meßbedingungen die Auflösung der Hfs erreicht werden. Durch die beiden n-Octadecyl-Reste besitzt der Farbstoff ausreichende Löslichkeit in THF, so daß ESR-Spektren mit gutem Verhältnis Signal: Rauschen erhalten werden. Unter den Meßbedingungen ist das Radikal mehrere Stunden stabil. Die vergleichsweise hohe Stabilität ist nicht unerwartet, da die Spindichte am Ort der Aza-Substitution besonders groß ist^{+) (Bauch des einfach besetzten MO's am N-Atom)} und damit die elektronische Gesamtenergie des Radikals durch einen Gewinn an elektrostatischer Energie verringert wird. Abb. 20 zeigt das hochaufgelöste ESR-Spektrum dieses Radikals.

^{+) s. hierzu ³⁾ und Einleitung}

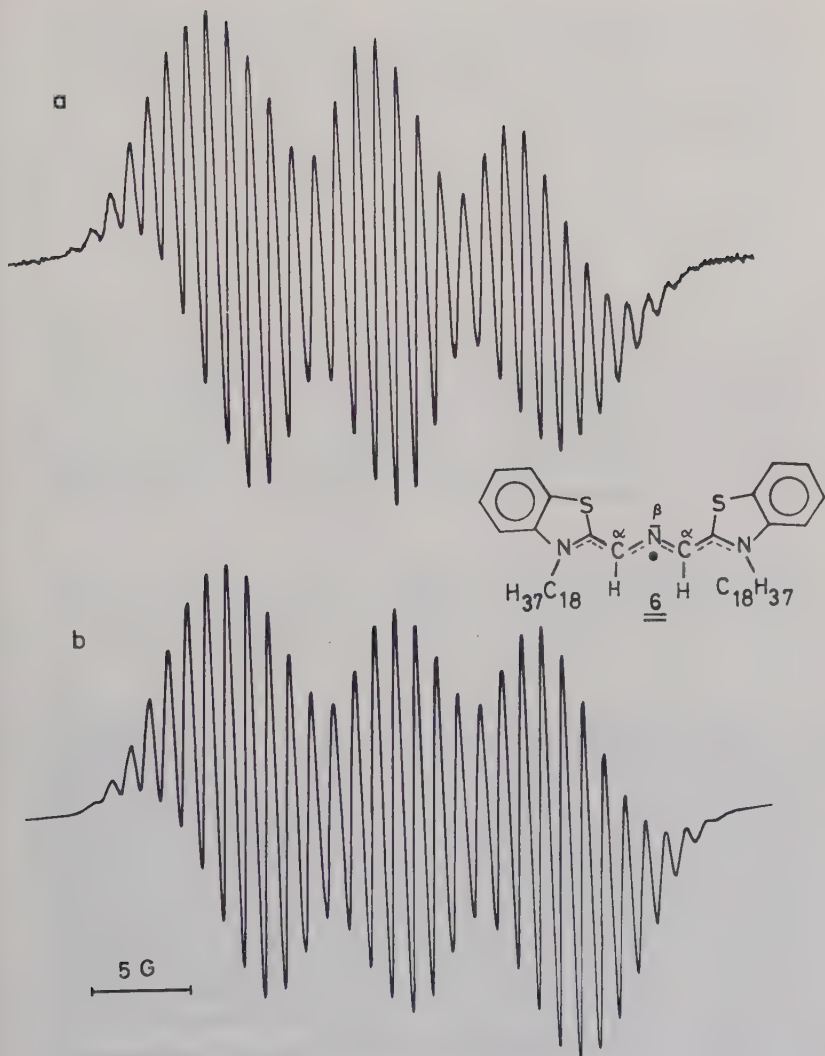


Abb. 20 ESR-Spektren: a) Gemessen mit dem Azacyanin 6;
 b) berechnet mit den auf S. 44 angegebenen
 Kopplungssätzen und $\delta H = 0.51$ G.

Durch Computersimulation können die einzelnen Kopplungskonstanten ermittelt und eindeutig zugeordnet werden. Für die Beträge der Kopplungskonstanten ergeben sich die folgenden Werte:

5.98 G	(1N)
1.68 G	(2N)
1.64 G	(2H)
0.86 G	(4H)

Aus der magnetischen Äquivalenz der beiden Kettenmethinprotonen folgt - bei Ausschluß der sterisch extrem ungünstigen all-cis-Konfiguration - das Vorliegen einer all-trans-konfigurierten Polymethinkette für das Neutralradikal. Das Kalottenmodell deutet keine sterischen Wechselwirkungen an; das Molekül dürfte daher planar sein.

Aus dem Betrag der Protonenkopplungskonstante von 1.64 G erhält man nach der McConnell-Gleichung mit $|a_{C-H}^H| = 27 \text{ G}$ für den Betrag der Spindichte an den α -C-Atomen der Polymethinkette $|p_{C\alpha}| = 0.061$.

Die Berechnung der "experimentellen" Spindichte am meso-N-Atom aus der gemessenen Kopplungskonstante $a^N = 5.98 \text{ G}$ ist dagegen problematischer, da die bisher vorliegenden Versuche zur Ermittlung geeigneter $\pi\sigma$ -Parameter in der Gleichung (1) entsprechenden Karplus-Fraenkel-Beziehung für Stickstoffkopplungskonstanten zu recht uneinheitlichen Ergebnissen geführt haben^{42, 43}). Im Falle großer Spindichte am meso-N-Atom und kleiner Spindichten an den benachbarten C-Atomen (dieser Fall ist im vorliegenden Radikal gegeben, wie die relativ kleine Kopplungskonstante der α -Methinprotonen zeigt) sind diese Anteile jedoch vernachlässigbar^{42, 43}), so daß die Karplus-Fraenkel-Beziehung in die Näherungsformel (5)

$$(5) \quad a^N \approx a^N \rho_N$$

übergeht.

Der Proportionalitätsfaktor Q^N wurde unter Verwendung von HMO-Spindichten zu $|Q^N| = 27.3 \pm 2.6$ G bestimmt.⁴³⁾ Für die Korrelation mit Spindichten, die nach dem McLachlan-Verfahren berechnet wurden, sollte $|Q^N|$ in den Fällen etwas kleiner ausfallen, wo negative Spindichten an einigen Atomen auftreten. Nach entsprechenden Berechnungen für das Neutralradikal 6 läßt sich diese Frage nicht mit Sicherheit entscheiden, da die Spindichten an den Atomen der Polymethinkette sehr empfindlich von der Wahl der Heteroatom-Parameter abhängen und für die α -C-Atome sowohl positive als auch negative Werte annehmen können. Mit $|Q^N| \approx 27$ G erhält man im Falle negativer Spindichten im Radikal für den Betrag der "experimentellen" Spindichte ρ_N eine untere Schranke von $|\rho_N| \geq 0.22$. Das Gleichheitszeichen gilt näherungsweise für den Fall, daß ausschließlich positive Spindichten an allen Atomen vorliegen.

Wegen der kleinen Spindichten an den N-Atomen der beiden Benzthiazol-Endgruppen läßt sich für die Kopplungskonstante dieser beiden Kerne eine entsprechende Auswertung nicht durchführen.

Die Kopplungskonstante von 0.86 G für vier äquivalente Protonen wird den beiden jeweils unmittelbar an den Stickstoff gebundenen Methylen-gruppen der n-Octadecylreste zugeordnet und ist auf Hyperkonjugation zurückzuführen. Da für frei rotierende N-Methyl-Gruppen die Protonenkopplungskonstanten in der Regel gleich groß sind wie die Stickstoffkopplung⁴⁴⁾, kann auf eine starke Behinderung der Rotation der n-Octadecylreste geschlossen werden. Dieses Ergebnis ist wegen der großen Kettenlänge dieser Reste nicht überraschend.

Die Abnahme der Protonenkopplung beim Übergang von der Methyl- zur Methylen-Gruppe ist auch in anderen Fällen beobachtet worden⁴⁵⁾.

5.2 Phosphacyanin

Die von DIMROTH und HOFFMANN⁴⁶⁾ synthetisierten Phosphacyanine bilden neben den in der Polymethinkette unsubstituierten Cyaninen und den Azacyaninen eine dritte Klasse von Cyaninfarbstoffen. Auch für diese Vertreter konnte in einem Fall das durch Reduktion gebildete Neutralradikal ESR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Durch Elektrolyse einer Lösung des Bis-[1.3-dimethyl-benzimidazol-(2)]-phosphacyanin-perchlorats 7 in DMF erhält man bei sorgfältiger Wahl der Meßbedingungen (u.a. langsamer Durchfluß) das Radikal 7, dessen ESR-Spektrum Abb.21 zeigt.

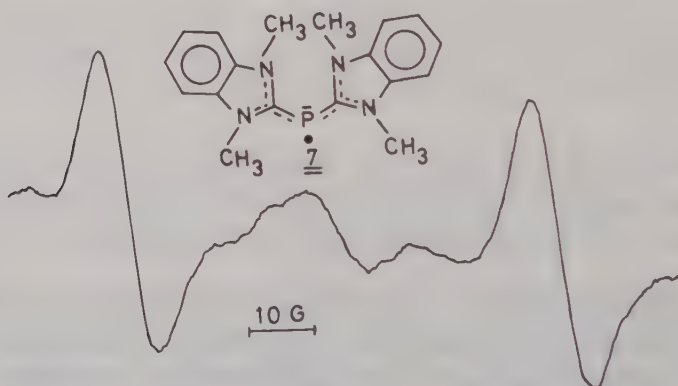


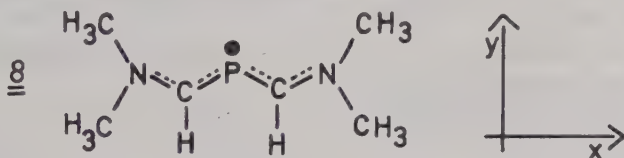
Abb. 21 ESR-Spektrum des Neutralradikals eines Phosphacyanins (in der Mitte Signal eines bei der Reduktion des Leitsalzes gebildeten Radikals).

Das Dublett ist auf die Kopplung des ³¹P-Kerns mit dem ungepaarten Elektron zurückzuführen. Die Kopplungskonstante beträgt 63.8 G. Eine weitere Auflösung der Hfs konnte nicht erreicht werden. Das schwache Signal in der Mitte des ESR-Spektrums ist auf radikalische Produkte zurückzuführen, die sich bei der angelegten Spannung (< -2.0 V) durch Reduktion des Leitsalzes bereits in kleinen Men-

gen bilden. Nach Abschalten der Spannung verschwindet das ESR-Signal in weniger als 30 sec.

Die Größe der Kopplungskonstante ist zunächst unerwartet, da nach einfachen Modellen der MO-Theorie das ungepaarte Elektron ein MO mit einem Knoten am Ort des Phosphors besetzen sollte. Andererseits verfügt der Phosphor aber über ein symmetriegerechtes d_{π} -Orbital, das bei entsprechender Population über den Mechanismus der $\pi\sigma$ -Spinpolarisation einen Beitrag zur P-Kopplung liefern sollte.

Nach CNDO/2-Rechnungen⁴⁰⁾ am Modell-Molekül⁺) $\bar{8}$ besetzt das unge-



paarte Elektron das antibindende a_2 - π -MO, an dem das d_{xz} -AO des Phosphors mit einem Koeffizienten von 0.5 (!) beteiligt ist. Über den Beitrag der π -Spindichte am Phosphoratom zur P-Kopplungskonstante liegen allerdings bisher keine Untersuchungen vor. Für den Fall, daß dieser Beitrag vernachlässigbar ist, muß eine ausgeprägte $\pi\sigma$ -Spinpolarisation der P-C-Bindungen, ausgehend von den benachbarten C-Atomen angenommen werden.

Sollte das ungepaarte Elektron das b_1 - π -MO (Bauch am P-Atom) besetzen, so ist aufgrund der großen P-Kopplung mit einer hohen Spindichte am P-Atom zu rechnen. Eine eindeutige Zuordnung der Orbitale ist nach den vorliegenden Ergebnissen noch nicht möglich.

⁺) Entsprechende Rechnungen mit dem vollständigen Molekül konnten wegen dessen Größe nicht durchgeführt werden. Den Berechnungen wurde die Röntgenstrukturanalyse von R. ALLMANN⁴⁷⁾ für das Bis-[3-äthyl-benzthiazol-(2)]-phosphamethincyanin zugrundegelegt. Die Abstände der N-C_{sp3}-, C_{sp3}-H- und C_{sp2}-H-Bindungen wurden einem Tabellenwerk entnommen⁴⁸⁾.

5.2.1 Sequenz der obersten besetzten Molekülorbitale im Phos- phacyaninfragment 8

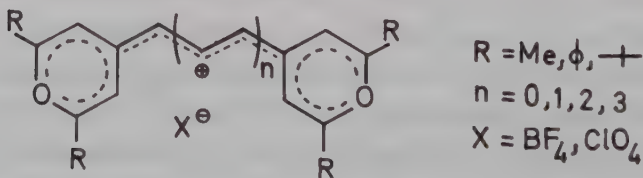
Die CNDO/2-Rechnungen am Modellmolekül 8 liefern ein zusätzliches interessantes Ergebnis. Danach ist für Phosphacyanine die gleiche Orbitalsequenz der obersten besetzten MO's - nämlich $\pi(b_1)$, n , $\pi(a_2)$ - zu erwarten, wie sie bereits für das Phosphorinsystem aufgrund der gleichen Berechnungen⁴⁹⁾ und photoelektronenspektroskopischer Messungen⁵⁰⁾ nachgewiesen wurde.

Dieses Ergebnis ist zunächst als vorläufig zu betrachten, da entsprechende Berechnungen für das vollständige Molekül bisher an der Größe des Moleküls scheiterten.

6. Radikale durch Reduktion von Polymethinoxonolen

Von der Gruppe der Polymethinoxonole lassen besonders die Vertreter günstige Bedingungen für die Reduktion zu Radikalen erwarten, die man formal als vinyloge tertiäre Carboxonium-Ionen auffassen kann⁵¹⁾. In dieser insbesondere durch WIZINGER und Mitarbeiter⁵²⁾ untersuchten Farbstoffklasse sind Pyrylium-Endgruppen über Polymethin-Ketten verknüpft. Da Pyryliumsalze bei der Reduktion stabile Radikale bilden⁵³⁾, bestanden gute Aussichten auch für die Erzeugung von Radikalen durch Reduktion der abgeleiteten Polymethinoxonole.

In dieser Arbeit werden symmetrische Polymethinoxonole mit 4.4'-verknüpften Pyrylo-Endgruppen auf ihre Radikalbildung untersucht.

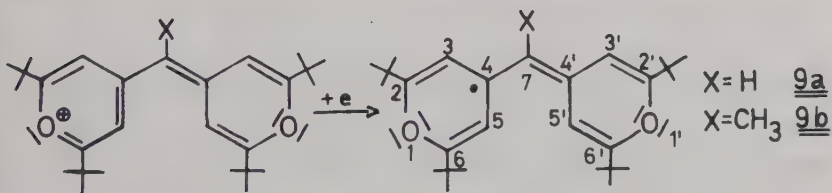


Da die Endgruppen bei den in der Literatur bisher beschriebenen Farbstoffen fast ausschließlich methyl- oder phenyl-substituiert sind und damit eine zu große Linienzahl im ESR-Spektrum erwarten lassen, wurde die Neusynthese der entsprechenden tert.-butyl-substituierten Vertreter notwendig (s. Abschnitt 13.), in denen die Protonen der tert.-Butyl-Gruppe erfahrungsgemäß keine Kopplung mehr zeigen sollten⁵⁴⁾.

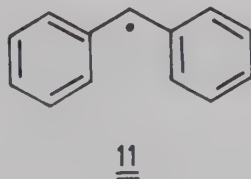
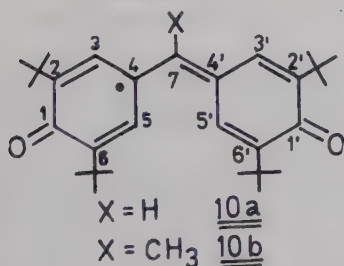
6.1 Dinucleare Polymethinoxonole

6.1.1 Monomethinoxonole

Durch Aufnahme eines Elektrons gehen die beiden Monomethinoxonole 9a und 9b



in die entsprechenden Neutralradikale über, die nach ihrer elektrolytischen Herstellung in Acetonitril mit einer Halbwertszeit von etwa 1 h zerfallen. Dieses System besitzt strukturelle Ähnlichkeit sowohl mit dem Galvinoxyl^{55, 56)} 10, als auch dem Diphenylmethyl-Radikal⁵⁷⁾ 11.



Für $\underline{10}$ ist außerdem die Anzahl der π -Elektronen die gleiche wie für $\underline{9}$. Nach dem Schema der Polyen-Polymethinklassifizierung (vgl. Einleitung) gehören $\underline{10}$ und $\underline{11}$ jedoch zu einer Klasse von Radikalen, die sich formal aus anionischen Polymethinfarbstoffen ableiten lassen³⁾ und demnach nicht zur Gruppe der hier behandelten Radikale gerechnet werden können (vgl. Anmerkung S. 3).

Die Ähnlichkeit der Protonenkopplungskonstanten der Radikale $\underline{9}$ und $\underline{10}$ (vgl. Tabelle 4, S. 58) beruht auf der gleichen Anzahl von π -Elektronen. (Das ungepaarte Elektron besetzt in beiden Fällen das gleiche MO).

6.1.1.1 Protonenkopplungskonstanten

Die ESR-Spektren der beiden Radikale $\underline{9a}$ bzw. $\underline{9b}$ (Abb. 22 bzw. 23) zeigen Hyperfeinstruktur aufgrund der Kopplungen mit vier äquivalenten Ringprotonen, sowie einem Methinproton bzw. drei Methylprotonen. Durch Computer-Simulation lassen sich die in Tabelle 4, S. 58 aufgeführten Protonenkopplungskonstanten ermitteln.

Die relativ große, aufgrund der berechneten Spindichte an C_7 nicht zu erwartende Kopplungskonstante für das Methin-Proton in $\underline{9a}^{+)$ läßt sich - wie schon im Falle des Galvinoxyls⁵⁶⁾ $\underline{10a}$ und des Neutralradikals $\underline{1c}$ - durch Hyperkonjugation zwischen C-H- σ -Orbitalen und verdrillten p_z -AO's der Atome 7,7' erklären. Durch das Verfahren der Methylsubstitution⁵⁸⁾, bei dem das in Frage kommende Proton durch eine Methylgruppe ersetzt wird, lassen sich die Anteile von Hyperkonjugation und π -Spinpolarisation an der Kopplungskonstante a_H^H separ-

^{+) vgl. Anmerkung S. 11.}

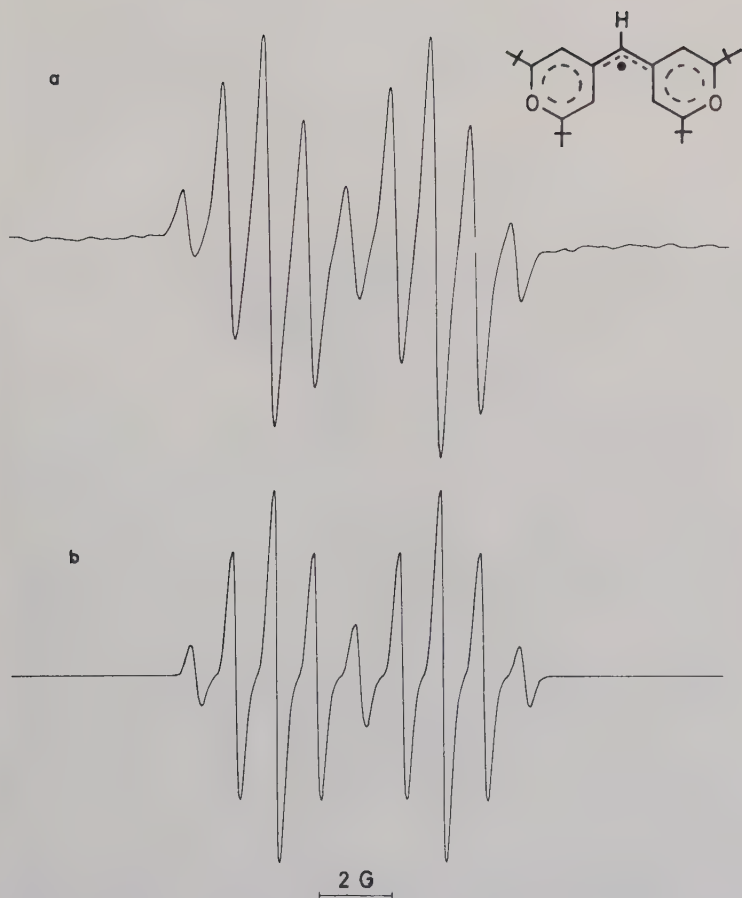


Abb. 22 ESR-Spektren: a) Gemessen mit dem Monomethinoxonol 9a;
 b) berechnet mit den in Tabelle 4, S. 58, angegebenen
 Kopplungskonstanten und $\int H = 0.31$ G.

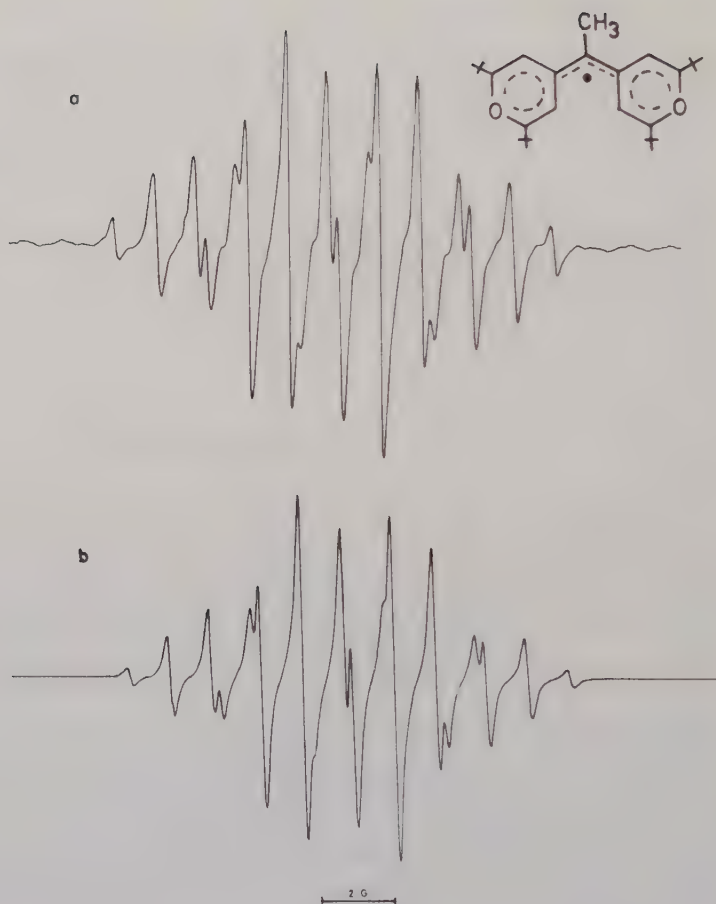


Abb. 23 ESR-Spektren: a) Gemessen mit dem Monomethinoxonol 9b; b) berechnet mit den in Tabelle 4, S. 58, angegebenen Kopplungskonstanten und $\sqrt{H} = 0.18$ G.

rieren⁺). Da die meso-Methyl-Gruppe die sterischen Verhältnisse im Radikal nicht verändert⁵⁸⁾, liefert die Kopplungskonstante der Methylprotonen in 9b in guter Näherung den numerischen Wert für den Anteil der π -Spinpolarisation an der Kopplungskonstante a_7^H des Methin-Protons in 9a. Nach Gleichung⁶⁰⁾ (6)

$$(6) \quad a_{C_i}^H - CH_3 = 29.3 \rho_{C_i}$$

erhält man mit dem Betrag der gefundenen Methyl-Kopplungskonstanten von 2.53 G für den Betrag der Spindichte an C_7 0.086. Dieser Wert stimmt sehr gut mit dem Ergebnis von Spindichteberechnungen nach der Methode von Mc-Lachlan⁺⁺⁾ überein ($\rho_{C_7}^{ber} = -0.092$) und untermauert damit die Güte dieser Rechnung für dieses Radikal. Damit ist die Differenz von 2.10 G zum experimentellen Wert von a_7^H auf den Mechanismus der Hyperkonjugation zurückzuführen. Durch Einsetzen dieses Betrags in Beziehung (2) erhält man mit dem dort verwendeten π -Parameter und den berechneten Spindichten aus Ta-

⁺) Das Verfahren versagt bei entarteten Orbitalen⁵⁹⁾ oder extremer sterischer Hinderung⁵⁸⁾. Beides liegt in unserem Fall nicht vor.

⁺⁺⁾ Allen Berechnungen an Radikalen aus Polymethinoxonolen liegen die in Fußnote b) der Tabelle 4 aufgeführten Parameter zugrunde. Sie gehen aus einer Optimierung am Radikal des Trimethinoxonols 12 hervor.

belle 4, S. 58, für $\varphi_{4,7} = \varphi_{4,7'} = 9,5^\circ$ +) Übereinstimmung zwischen experimentellem und berechnetem Hyperkonjugationsanteil.

Für die Ringprotonen sind verschiedene Kopplungskonstanten für jeweils zwei äquivalente Protonen zu erwarten. Die bei Raumtemperatur aufgenommenen ESR-Spektren (Abb. 22a und 23a) zeigen allerdings das Kopplungsmuster einer Gruppe von vier äquivalenten Ringprotonen.

Wie eine Analyse der Temperaturabhängigkeit des ESR-Spektrums von 9a zeigt (vgl. Kap. 6.1.1.3), läßt sich aus diesem Ergebnis jedoch nicht unbedingt auf dynamische Prozesse im Radikal schließen.

+) Im Galvinoxyl 10a fand LUCKHURST ⁵⁶⁾ für den entsprechenden Winkel 19° . Möglicherweise besitzen die beiden Bindungen C_4-C_7 und C_7-C_4 in 9a einen größeren Doppelbindungscharakter als in 10a. Ein Vergleich der betreffenden π -Bindungsordnungen in beiden Radikalen sollte hierüber Auskunft geben.

Die π -Bindungsordnung zwischen zwei Atomen μ und ν , die einem Radikal mit dem einfach besetzten Molekülorbital n angehören, ergibt sich aus der Beziehung:

$$(7) \quad p_{\mu\nu}^{\pi} = 2 \sum_{i=1}^{n-1} c_{\mu i} c_{\nu i} + c_{\mu n} c_{\nu n}$$

$c_{\mu i}$ ist der Entwicklungskoeffizient am μ -ten Atom für das i -te MO. Mit den Ergebnissen der McLachlan-Rechnung erhält man für 9a $p_{4,7}^{\pi} = p_{7,4}^{\pi} = 0,618$, für 10a entsprechend 0,551, - also eine signifikante Verringerung der π -Bindungsordnung. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit der Differenz beider Verdrillungswinkel.

Mit $|Q_{C-H}^H| = 27 \text{ G}$ berechnet man mit dem aus der Simulation erhaltenen Wert der Kopplungskonstante nach der McConnell-Beziehung eine Spindichte von 0.042.

6.1.1.2 ^{13}C -Kopplungskonstanten

Bei hoher Verstärkung des ESR-Signals wird in den ESR-Spektren beider Radikale $\underline{9a}$ und $\underline{9b}$ die Hyperfeinstruktur der ^{13}C -Satelliten mit gutem Signal-Rausch-Verhältnis sichtbar (Abb. 24a und 25).

Die Analyse und Zuordnung der ^{13}C -Kopplungskonstanten ist von besonderem Interesse, da solche Untersuchungen bisher weder für das Diphenylmethylradikal $\underline{11}$, noch für das Galvinoxyl $\underline{10a}$ bzw. $\underline{10b}$ existieren. Bei $\underline{10a}$ bzw. $\underline{10b}$ wurde lediglich eine ^{13}C -Kopplung von $11.0 \text{ G}^{61)}$ bzw. $11.1 \text{ G}^{58)}$ für zwei äquivalente C-Atome gefunden, die sich jedoch nicht zuordnen ließ. In unserem Falle gelang die Zuordnung aller vier ^{13}C -Kopplungskonstanten im ESR-Spektrum von $\underline{9a}$.

Aus der Computersimulation der Satelliten-Endlinien (Abb. 24b) erhält man die in Tabelle 4 aufgeführten ^{13}C -Kopplungskonstanten. Davon lassen sich die Werte für a_4^C und a_7^C aufgrund der Intensitätsverhältnisse der ESR-Linien zuordnen. Die Zuordnung der beiden Sätze mit jeweils vier äquivalenten C-Atomen ist erst aufgrund von Spindichteberechnungen möglich.

Die allgemeine Form der Karplus-Fraenkel-Beziehung²⁵⁾ für die ^{13}C -Kopplungskonstante eines Kerns C_j lautet:

$$(8) \quad a_{C_j}^C = (S^C + \sum_i Q_{C_j-Y_i}^C) \rho_{C_j} + \sum_i Q_{Y_i-C_j}^C \rho_{Y_i}.$$

S^C berücksichtigt dabei den Anteil der s-Elektronen, $Q_{C_j-Y_i}^C$ sind die Q-Werte, die die Kopplung des ^{13}C -Kerns C_j aufgrund der Spin-

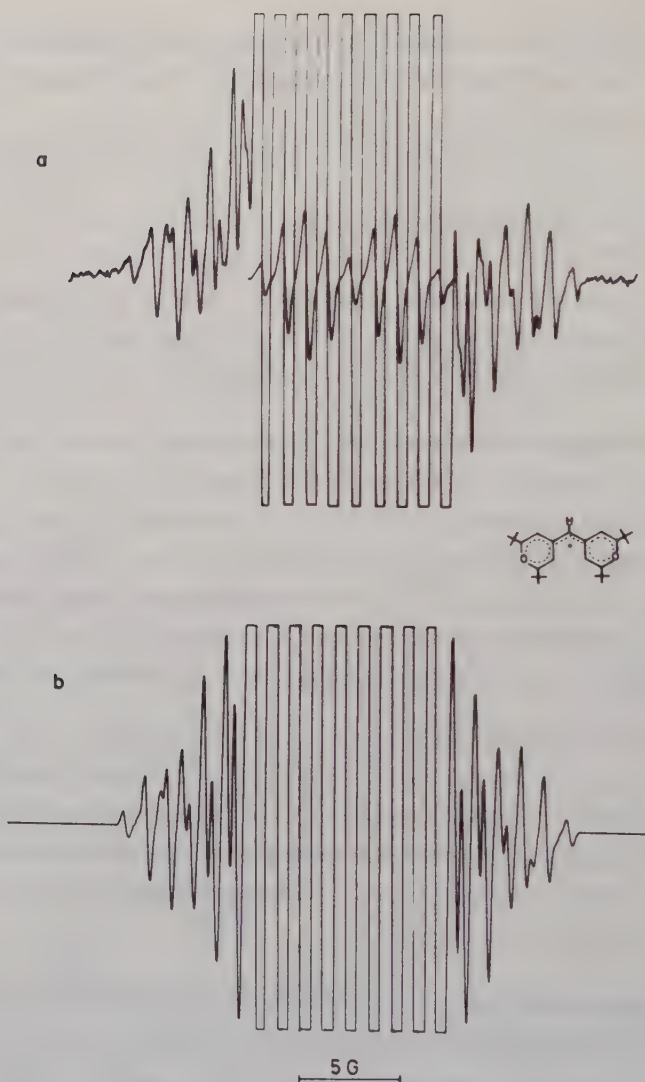


Abb. 24 ESR-Spektren: a) Gemessen mit dem Monomethinoxonol 9a bei hoher Verstärkung; b) berechnet mit den Protonen- und ^{13}C -Kopplungskonstanten in Tabelle 4 und $J_{\text{H}} = 0.31 \text{ G}$.

dichte ρ_{C_j} und den Bindungen des Kerns zu seinen Nachbarn Y_i beschreiben. Der zweite Summand ist der Beitrag der π -Spindichten ρ_{Y_i} , die an den C_j benachbarten Atomen Y_i auftreten.

Die hier verwendeten π -Parameter für C-Atome bzw. C-C-Bindungen sind die gleichen, die bereits für die Radikale der Polymethincyanine benutzt wurden (Kap. 3.1.1.2). Hinzukommen der Parameter $Q_{C-H}^C = 19.47 \text{ G}^{62)}$ für sp^2 -hybridisierte C-Atome, sowie die beiden Parameter der C-O-Bindung $Q_{C-O}^C = 17.1 \text{ G}$ und $Q_{O-C}^C = -26.1 \text{ G}^{+)}$.

Bei der Berechnung von a_4^C ist wegen der Verdrillung der Bindungen C_4-C_7 bzw. C_4-C_7 neben dem Anteil der π -Spinpolarisation ein zweiter Anteil zu berücksichtigen, der auf Hyperkonjugation zwischen den p_z -AO's von C_4 und C_4 , und den σ -Orbitalen der C_7-C_4 , bzw. C_7-C_4 -Bindungen beruht. Der erste Anteil berechnet sich nach Beziehung (8) mit den berechneten Spindichten in Tabelle 4 zu 11.06 G. Für den Anteil der Hyperkonjugation Δa_4^C erhält man durch Einsetzen in die Gleichung (3) entsprechende Beziehung mit dem Verdrillungswinkel $\varphi_{4,7} = 9.5^\circ$ (vgl. S. 54) $\Delta a_4^C = 0.55 \text{ G}$. Beide Anteile ergeben zusammen den berechneten Wert in Tabelle 4, der in befriedigender Übereinstimmung mit der experimentell gefundenen Kopplungskonstante steht.

Die Kopplungskonstante a_7^C geht ausschließlich auf den Mechanismus der π -Spinpolarisation zurück. Nach der Karplus-Fraenkel-Beziehung (8) berechnet man in guter Übereinstimmung mit dem Betrag des experimentellen Werts -10.88 G .

+) Die Werte sind Mittelwerte zweier verschiedener Parametersätze ^{63,64)}, die für die Berechnung von ¹³C-Kopplungskonstanten bei Semichinonen verwendet wurden. Diese beiden Parametersätze unterscheiden sich allerdings nur geringfügig, so daß mit beiden praktisch die gleichen Ergebnisse erhalten werden.

Tabelle 4 Spindichten und Kopplungskonstanten der Radikale $\underline{9a}$, $\underline{9b}$, $\underline{10a}$ und $\underline{10b}$
(experimentelle Werte bei Raumtemperatur)

Radikal	Berechnete Spindichten ^{b)}					Kopplungskonstanten [G]								experimentell			
	ρ_1	$\rho_{2,6}$	$\rho_{3,5}$	ρ_4	ρ_7	berechnet		C			H		C		C		
						$a_{3,5}^H$	$a_{3,5}^C$	$a_{2,6}^H$	$a_{3,5}^C$	a_4^C	a_7^C	$a_{3,5}^H$	a_7^H	$a_{2,6}^C$	$a_{3,5}^C$	a_7^C	
<u><u>9a</u></u> ^{a)}	0.062	0.157	-0.051	0.273	-0.092	1.38	4.79	6.75	-7.85	11.61	-10.88	1.12	4.63	6.6	7.3	13.4	11.8
<u><u>9b</u></u>							2.69 ^{c)}				-11.77	1.12	2.53 ^{c)}			14.1	
<u><u>10a</u></u>		0.142	-0.045	0.157	-0.075							1.44 ^{d)}	6.10 ^{d)}				
													5.70 ^{e)}				
<u><u>10b</u></u>												1.30 ^{e)}	2.30 ^{e)}				

a) g-Faktor = 2.0033,

b) Berechnungen nach McLachlan; Parameter aus Optimierung am Radikal $\underline{12}$: $\underline{h_0}$ =1.7, $\underline{k_{CO}}$ =0.8, $\underline{k_{2,3}}$ =1.1, $\underline{k_{3,4}}$ =0.9;
Berechnungen für $\underline{10a}$ s. ⁵⁶⁾

c) $\underline{CH_3}$

d) Lit. ⁶¹⁾

e) Lit. ⁵⁸⁾

Für die Kopplung der Atome C_3 , $C_{3'}$, C_5 und $C_{5'}$, sind wieder beide Mechanismen verantwortlich. Der Spinpolarisationsanteil berechnet sich nach (8) zu -7.80 G. Der Beitrag der Hyperkonjugation beruht auf der Überlappung zwischen dem p_z -AO an C_7 und den σ -Orbitalen der von C_4 bzw. $C_{4'}$ ausgehenden Bindungen der Pyrylo-Endgruppen. Er berechnet sich nach (3) zu $\Delta a_3^C = -0.05$ G und ist damit vernachlässigbar.

Wegen der guten Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment im Falle der beiden Kopplungskonstanten a_4^C und a_7^C läßt sich erwarten, daß die Rechnung auch für die beiden bisher noch nicht zugeordneten Kopplungskonstanten a_3^C und a_2^C die richtigen Ergebnisse liefert. Danach wird die experimentelle Kopplungskonstante von 7.3 G den vier C-Atomen $3, 3', 5$ und $5'$ zugeordnet.

Durch Einsetzen in die Karplus-Fraenkel-Beziehung (8) erhält man für die Kopplungskonstante $a_2^C = 6.75$ G, in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert (6.6 G).

Für 9b läßt sich eine entsprechende Analyse der ^{13}C -Satellitenlinien im ESR-Spektrum nicht für alle C-Atome durchführen, da hier die Strukturierung der Endlinien (Abb. 25) für eine eindeutige Simulation nicht genügend ausgeprägt ist. Die größte der ^{13}C -Kopplungskonstanten läßt sich jedoch mit Sicherheit dem Spektrum entnehmen. Sie beträgt 14.1 G und wird aufgrund der Intensität ihrer Linien den Atomen C_4 und $C_{4'}$ zugeordnet.

Dieses Resultat steht im Einklang mit der Erwartung, nach der die Methylsubstitution praktisch keinen Einfluß auf die Spindichteverteilung im Radikal haben sollte⁵⁸⁾.

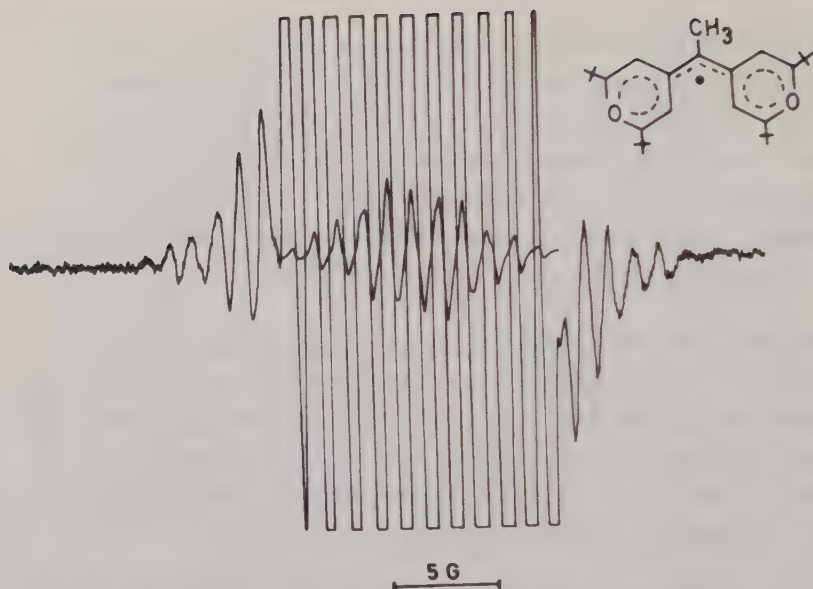


Abb. 25 ESR-Spektrum des Radikals aus dem meso-Methylmonomethinoxonol 9b bei hoher Verstärkung.

6.1.1.3 Temperaturabhängigkeit der ESR-Spektren der Radikale 9a und 9b

6.1.1.3.1 Temperaturabhängigkeit der Linienbreiten

In Abb. 26 bzw. 27 sind die ESR-Spektren von 9a bei den Temperaturen -30° bzw. -18° , $6,5^{\circ}$ und 80°C wiedergegeben. Oberhalb $6,5^{\circ}\text{C}$ entspricht die Hyperfeinstruktur der Kopplung mit einem Proton und einer Gruppe aus vier äquivalenten Protonen. Bei 4°C wird die Andeutung weiterer Hfs sichtbar. (Das ESR-Spektrum wurde nicht in die Abbildung mit aufgenommen, da der Effekt nur sehr schwach sichtbar ist.) Das Spektrum bei -30°C ist eindeutig durch drei Kopplungskonstanten für ein Einzelproton und zwei Gruppen von je zwei äquivalenten Protonen zu interpretieren.

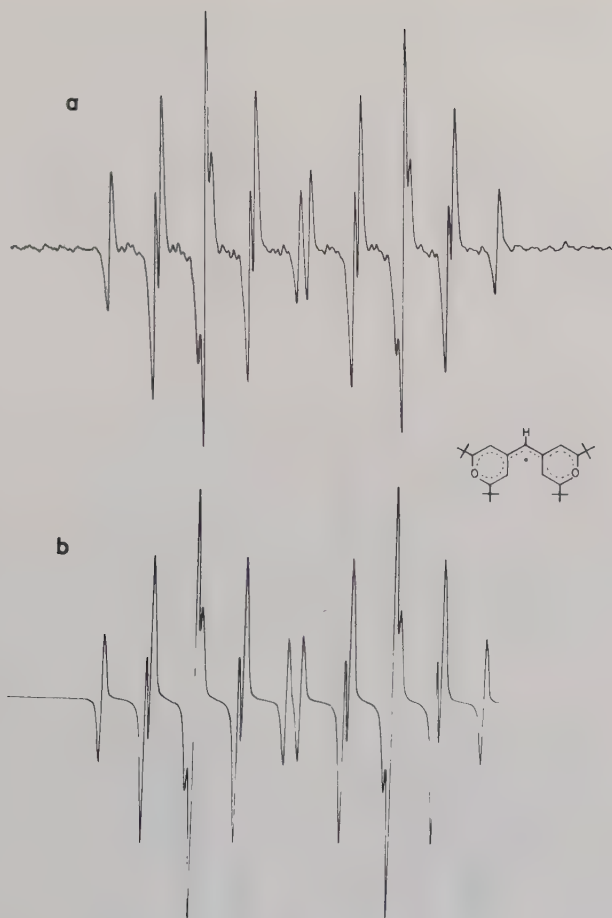


Abb. 26 ESR-Spektren: a) Gemessen bei -30°C mit dem Monomethinoxonol 9a;
 b) mit den Kopplungskonstanten $2x^{\text{H}} = 1.12 \text{ G}$ und $2x^{\text{H}} = 1.01 \text{ G}$,
 $1x^{\text{H}} = 4.51 \text{ G}$ und $\delta^{\text{H}} = 0.09 \text{ G}$ berechnetes Spektrum.

Da, wie in Abschnitt 9. ^1H -NMR-spektroskopisch gezeigt wird, beim entsprechenden Tri- und Pentamethinoxonol 12 und 13a in dem hier untersuchten Temperaturbereich ein dynamischer Prozeß vorliegt, liegt es nahe, der Deutung der Temperaturabhängigkeit des ESR-Spektrums von 9a den gleichen Vorgang zugrunde zu legen. Dies mußte zum

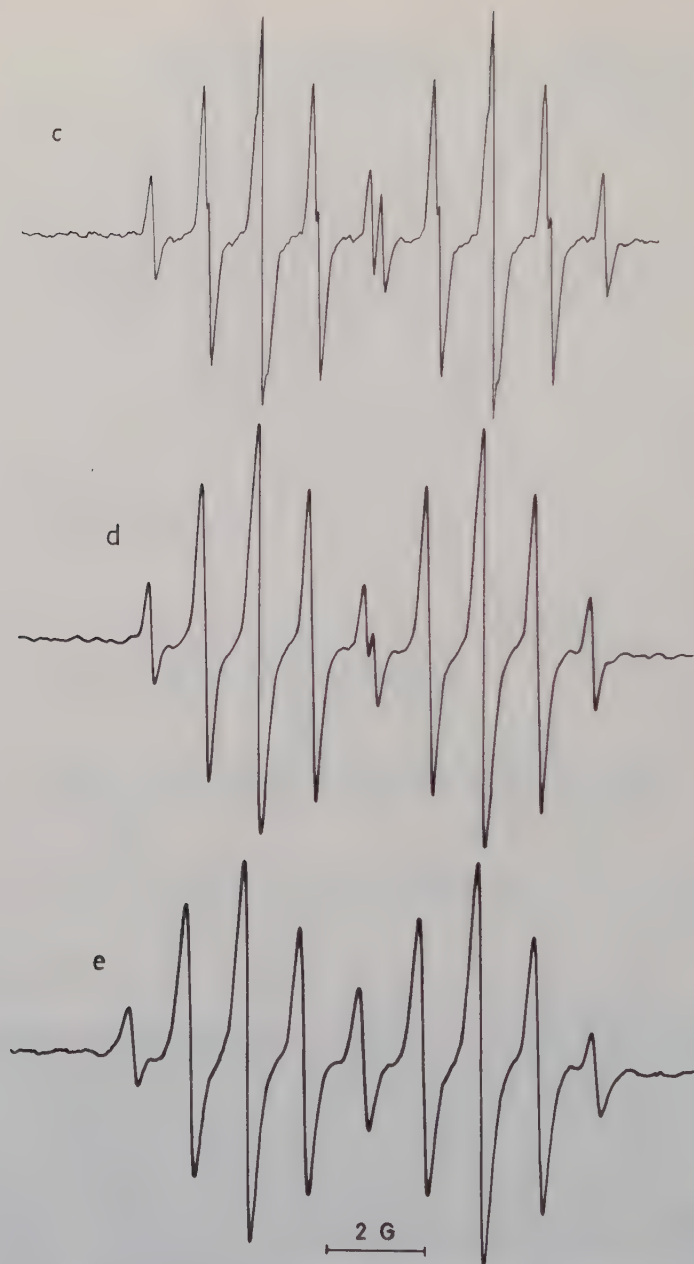


Abb. 27 ESR-Spektren des Radikals 9a: a) bei -18°C, d) bei 6.5°C, e) bei 80°C.

Auftreten eines alternierenden Linienbreiteneffekts führen, d.h. es mußten im passenden Temperaturbereich im Wechsel verbreiterte und unverbreiterte ESR-Linien vorliegen.

In den ESR-Spektren der Abb. 26a und 27 ist ein solcher Effekt jedoch nicht zu beobachten: Mit steigender Temperatur verbreitern sich alle Hfs-Linien gleichmäßig (vgl. auch Tabelle 5). Eine Verschärfung der Linien, wie sie oberhalb der Koaleszenztemperatur zu erwarten ist, tritt im untersuchten Temperaturbereich ebenfalls nicht ein.

Diese gleichmäßige Verbreiterung, die anderen Relaxationsmechanismen, z.B. der Spin-Rotationswechselwirkung, zuzuschreiben ist, überlagert sich dem genannten Effekt, sofern die Koaleszenztemperatur überhaupt in dem untersuchten Bereich liegt. So läßt sich z.B. die Simulation des bei 6.5°C aufgenommenen ESR-Spektrums von 9a (vgl. Abb. 27d) auch mit den bei -30°C erhaltenen Kopplungssätzen der Ringprotonen (1.12 bzw. 1.01 G) und einer Linienbreite $\delta H = 0.16$ G durchführen (Abb. 28).

Tabelle 5 Temperaturabhängigkeit der Linienbreite und Kopplungskonstanten im ESR - Spektrum von 9a.

T [°C]	δH [G]	a_7^H [G]	$a_{3.5}^H$ [G]
-40	0.09	4.47	1.12 1.01
-30	0.09	4.51	1.12 1.01
6.5	0.16	4.60	1.12
18	0.20	4.66	1.13
33	0.25	4.68	1.17
80	0.28	4.77	1.20

Eine Ermittlung der thermodynamischen Größen des möglicherweise vorliegenden dynamischen Prozesses ist daher nicht möglich.

Aus der Differenz der Kopplungskonstanten der beiden ortho-Protonen läßt sich allerdings die untere Grenze des Betrages der freien Aktivierungsenthalpie $\Delta G^\ddagger$ für die Rotation der Pyrylo-Endgruppen nach der EYRING-Gleichung (9)

$$(9) \quad k = \kappa (k_b \cdot T/h) \exp(-\Delta G^\ddagger/RT)$$

und der Bedingung (10) für den Koaleszenzpunkt

$$(10) \quad k = k_{T_c} = \pi \delta \nu / \sqrt{2}$$

(k = Geschwindigkeitskonstante, κ = Durchlässigkeitsfaktor, k_b = Boltzmann-Konstante, T = abs. Temperatur, h = Plancksches Wirkungsquantum, R = allgemeine Gaskonstante, T_c = Koaleszenztemperatur, $\delta \nu$ = Differenz der Kopplungskonstanten im Bereich langsamen Austauschs in Hz)

berechnen.

Der Durchlässigkeitsfaktor κ beträgt 1.

Eine Betrachtung der Spektren (vgl. Abb. 26a und 27) zeigt, daß T_c sicher nicht kleiner als 6.5°C sein kann. Mit der Differenz der Kopplungskonstanten a_3^H und a_5^H bei -30°C ergibt sich nach Umrechnung in Hz $\delta \nu = 3.085 \cdot 10^5$ Hz und damit $\Delta G^\ddagger > 9.0$ Kcal/Mol.

Das ESR-Spektrum von 9b zeigt den gleichen Effekt zunehmender Linienbreite aller Linien bei Erhöhung der Temperatur.

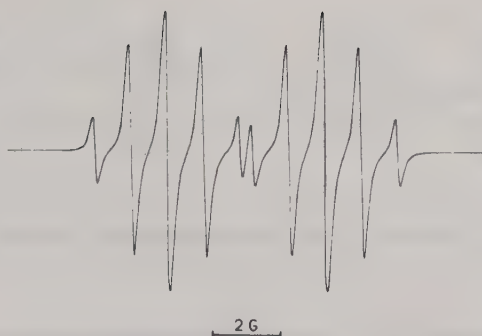
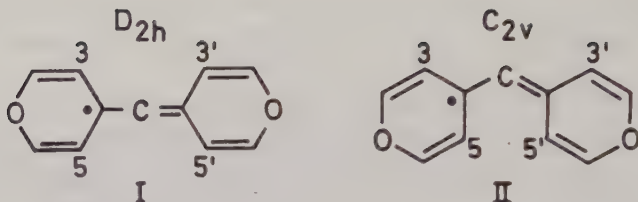


Abb. 28 Simulation des ESR-Spektrums des Radikals 9a bei 6.5°C mit den Kopplungskonstanten $2\alpha^H = 1.12$ G, $2\alpha^H = 1.01$ G, $1\alpha^H = 4.60$ G und $\delta H = 0.16$ G.

6.1.1.3.2 Quantenchemische Berechnungen zur Temperaturabhängigkeit der Protonenkopplungskonstanten im ESR-Spektrum von 9a

Für die Kopplungskonstanten der Ringprotonen der Pyrylo-Endgruppen in 9a liefert die Simulation der bei tiefen Temperaturen aufgenommenen ESR-Spektren zwei verschiedene Sätze (vgl. Tabelle 5). Eine Berechnung der Spindichten an den zugehörigen C-Atomen nach dem einfachen McLachlan-Verfahren ergibt allerdings gleiche Werte für alle vier Positionen. Die Ursache hierfür liegt darin, daß quantenchemische Verfahren, denen die Hückel-Methode (HMO) zugrundeliegt, nur die Topologie⁶⁵⁾ eines Moleküls (Formel I) berücksichtigen, nicht aber seine tatsächliche Geometrie (Formel II). Daher wird es notwendig, die Symmetriegleichheit der vier ortho-C-Atome (Formel I) in der McLachlan-Rechnung aufzuheben. Dies geschieht durch die Berücksichtigung von Wechselwirkungen zwischen nichtgebundenen, benachbarten Atomen.



Im Gegensatz zu Formel I sind in Formel II u.a. die Beträge der Abstände 3-3' und 5-5' verschieden.

Ähnlichen Unterschieden wurde in anderen Fällen durch das Modell eines α -Effekts^{66, 67)} (Aufhebung der Äquivalenz der Coulombintegrale durch Berücksichtigung elektrostatischer Effekte) oder β -Effekts⁶⁷⁾ (Berücksichtigung bindender Wechselwirkungen zwischen benachbarten, nicht-verbundenen Atomen durch entsprechende Resonanzintegrale) Rechnung getragen.

Im folgenden werden beide Modelle nebeneinander benutzt, um die Differenz der experimentellen Kopplungskonstanten a_3^H und a_5^H zu berechnen. (Auf eine Zuordnung der Kopplungskonstanten aufgrund dieser Rechnungen wird wegen der in anderen Fällen beobachteten abweichenden Ergebnisse beider Modelle⁶⁷⁾ verzichtet.)

Da die Überschußladung an C_5 bzw. $C_{5'}$, nach quantenchemischen Berechnungen mit dem INDO-Verfahren an beiden Atomen negativ ist, sollte die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Atomorbitalen beider Atome zu einer Erhöhung der Coulombenergie führen. Im Modell des α -Effekts sind daher bei der Spindichte Berechnung nach McLachlan für die Parameter h_5 und $h_{5'}$ ²⁴⁾ negative Werte einzusetzen. Ihre Variation in Schritten von 0.05 führt für $h_5 = h_{5'} = -0.20$ zur besten Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten Kopplungskonstanten: Mit $Q_{C-H}^H = -27$ G erhält man $a_3^H = 1.32$ G und $a_5^H = 1.43$ G.

Für die Berechnung nach dem Modell des β -Effekts wurde der k-Faktor²⁴⁾ für das Resonanzintegral $\beta_{5,5'}$, in Schritten von 0.1 variiert und bei $k_{5,5'} = +0.40$ Übereinstimmung mit den experimentellen Kopplungskonstanten erreicht. Die berechneten Werte ergeben sich entsprechend zu $a_3^H = 1.30$ G und $a_5^H = 1.40$ G. Aus der Größe des k-Faktors von 0.40 läßt sich auf eine beträchtliche "through-space"-Wechselwirkung zwischen den Orbitalen der Atome 5 und 5' schließen.

Die Differenz der experimentellen Kopplungskonstanten kann also nach beiden Modellen gedeutet werden.

Zusätzliche INDO-Rechnungen für das gleiche Radikal liefern für $a_3^H = 3.9$ G und $a_5^H = 5.5$ G. Sowohl die Absolutwerte der Kopplungskonstanten als auch ihre Differenz werden mit diesem Verfahren viel zu groß erhalten (s. auch die entsprechenden Berechnungen für das Radikal des Tri- und Pentamethinoxonols, Tabelle 6, S. 76).

Beim Zusammenfallen der ESR-Linien der Kopplungskonstanten a_3^H und a_5^H bei 6.5°C sollte man für den Wert der resultierenden Kopplungskonstante aller vier Ringprotonen das arithmetische Mittel aus a_3^H und a_5^H erwarten. Die beobachtete temperaturabhängige Verschiebung zu höheren Beträgen (vgl. Tabelle 5) deutet auf das Vorliegen dynamischer Prozesse, in deren Verlauf beide Kopplungskonstanten unterschiedlich beeinflußt werden. Nach der Analyse der Temperaturabhängigkeit von a_7^H (s. S.68) besteht dieser Prozeß in einer Verdrillung beider Molekülhälften. Bei zunehmender Verdrillung durch Temperaturerhöhung nimmt die "through-space"-Wechselwirkung zwischen den Atomen 5 und 5' ab, während die Verhältnisse bei den Atomen 3 und 3' wegen des Fehlens entsprechender Wechselwirkungen unverändert bleiben sollten. Die Zunahme der Kopplungskonstante der Ringprotonen mit steigender Temperatur hat nach dieser Deutung ihre Ursache in einer Abnahme der Wechselwirkungen zwischen den Atomen 5 und 5'.

Dieser experimentelle Befund steht allerdings im Gegensatz zu den Ergebnissen der quantenchemischen Berechnungen, nach denen die Wechselwirkung zwischen den gleichen Atomen gerade zu einer Vergrößerung von a_5^H gegenüber a_3^H führt.

Nach Tabelle 5 nimmt a_7^H mit steigender Temperatur zu. Hierfür können zunächst zwei verschiedene Ursachen angenommen werden:

Die Vergrößerung von ρ_7 oder/und die Zunahme an hyperkonjugativer Wechselwirkung zwischen C-H- σ -Orbital und den p_z -AOs der Atome 4 und 4'.

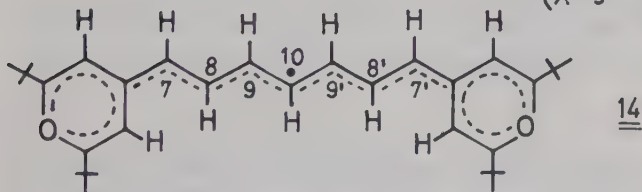
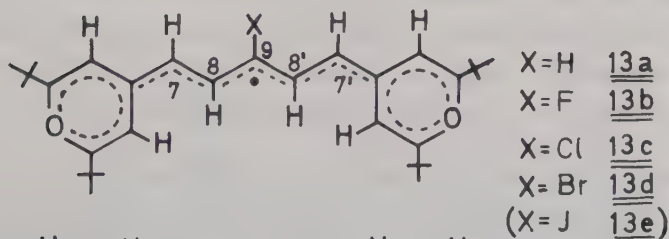
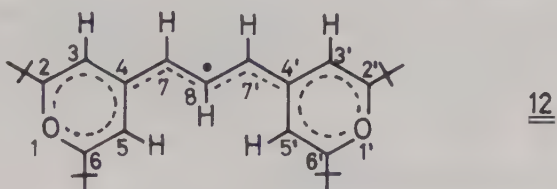
Im ersten Falle sollte die Protonenkopplungskonstante $a_7^{CH_3}$ des Radikals 9b die gleiche Temperaturabhängigkeit zeigen wie a_7^H . Entsprechende Messungen ergeben jedoch konstante Werte der Kopplungskonstanten $a_7^{CH_3}$ im Temperaturbereich von -60°C bis $+25^\circ\text{C}$. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit Spindichteberechnungen, die nach der Methode von McLachlan für verschiedene Verdrehungswinkel $\varphi_{4,7} \leq 30^\circ$ durchgeführt wurde und weder eine Winkelabhängigkeit von ρ_7 noch von ρ_4 nachweisen. Damit bleibt als einzige Ursache für die Vergrößerung von a_7^H der Hyperkonjugationsmechanismus, dessen Anteil sich nach Gleichung (2) berechnet. Da in dieser Beziehung alle Parameter konstant (winkelunabhängig) sind, bleibt als einzige Ursache eine Zunahme des Mittelwerts des Verdrehungswinkels $\varphi_{4,7} = \varphi_{4,7}$ mit steigender Temperatur.

Aus der Änderung $\Delta a_7^H = 0.30 \text{ G}$ im Temperaturbereich von -40°C bis $+80^\circ\text{C}$ errechnet man nach Gleichung (2) mit den dort angegebenen Parametern für diese Zunahme $\Delta \varphi_{4,7} = \Delta \varphi_{4,7} = 3.5^\circ$.

6.1.2 Tri-, Penta- und Heptamethinoxonole

Im Gegensatz zu den Neutralradikalen dinuclearer Polymethincyanine des Indolenins (vgl. Kapitel 3.1) beobachtet man in der Reihe der entsprechenden Radikale aus Polymethinoxonolen beim Übergang zu den

höheren Vinylogen 12 - 14 keine signifikante Änderung der Radikalstabilität. Die Halbwertszeit beträgt in allen Fällen ca. 1 h bei elektrolytischer Radikalerzeugung in Acetonitril.



6.1.2.1 In der Polymethinkette unsubstituierte Polymethinoxonole

Während bei der präparativen Darstellung der Ausgangsverbindungen der Radikale im Falle der Tri- und Pentamethinoxonole 12 und 13a analysenreine Produkte erhalten wurden, konnte das entsprechende Heptamethinoxonol 14 nur im Gemisch mit niederen vinylogenen Farbstoffen synthetisiert werden (vgl. präparativer Teil 13.). Bei der elektrolytischen Erzeugung des Radikals 14 mußten daher besondere Bedingungen eingehalten werden, um die gleichzeitige Bildung der

Radikale der Nebenprodukte zu vermeiden. Von den polarographischen Untersuchungen ist bekannt (Lit⁹⁾ und Abschnitt 10.), daß die Beiträge der Reduktionspotentiale von Polymethinfarbstoffen beim Übergang zu den höheren Vinylogen stark abnehmen. Durch Elektrolyse bei möglichst niedrigen Potentialwerten konnte daher das Neutralradikal 14 selektiv aus dem Farbstoffgemisch "herauselektrolysiert" werden.

6.1.2.1.1 Protonenkopplungskonstanten

Die ESR-Spektren der Radikale 12, 13a und 14 (Abb. 29-31) zeigen Hfs aufgrund der Kopplung mit jeweils zwei Sätzen von zwei äquivalenten Ringprotonen, einem Methinproton der Polymethinkette, sowie weiteren Sätzen mit jeweils zwei äquivalenten Kettenmethin-Protonen.

Durch diese Äquivalenzbeziehungen wird für die Geometrie dieser Radikale C₂-Symmetrie nachgewiesen. Im Falle des Radikals 12 folgt darüberhinaus (bei Ausschluß der sterisch extrem ungünstigen all-cis-Anordnung) das Vorliegen einer all-trans-Konfiguration der Polymethinkette.

Von den in Tabelle 6, S. 76, zusammengefaßten Kopplungskonstanten läßt sich sicher zuordnen die Protonen-Kopplung der meso-Methin-Gruppe. Die übrigen Kopplungskonstanten der Polymethinkette werden aufgrund von Spindichte Berechnungen nach dem Verfahren von McLachlan zugeordnet. Berechnungen nach dem INDO-Verfahren liefern, wie bereits im Falle des Radikals 9a, zu große Werte der Kopplungskonstanten, deren Alternanz entlang der Polymethinkette bezüglich der Reihenfolge außerdem im Widerspruch zu einfachen qualitativen Überlegungen auf der Grundlage der MO-Theorie oder des Mesomeriekonzepts steht (s. S. 74).

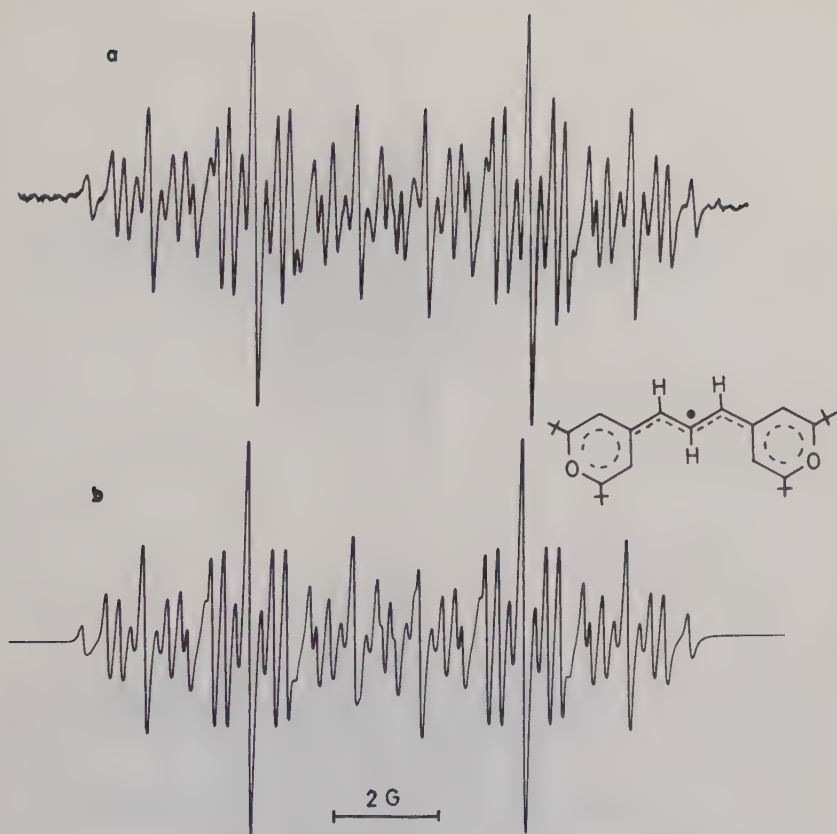


Abb. 29 ESR-Spektren: a) Gemessen mit dem Trimethinoxonol 12;
b) berechnet mit den Kopplungskonstanten der Tabelle 6,
S. 76, und $\delta H = 0.11$ G.

Die Ergebnisse der INDO-Rechnungen ließen sich möglicherweise durch eine Optimierung der Molekülgeometrie verbessern, die allerdings bei der Größe der hier vorliegenden Moleküle zu aufwendig wäre. Das Versagen der INDO-Methode bei der Berechnung von ESR-Kopplungskonstanten wurde in ähnlichen Fällen bereits festgestellt⁶⁸⁾.

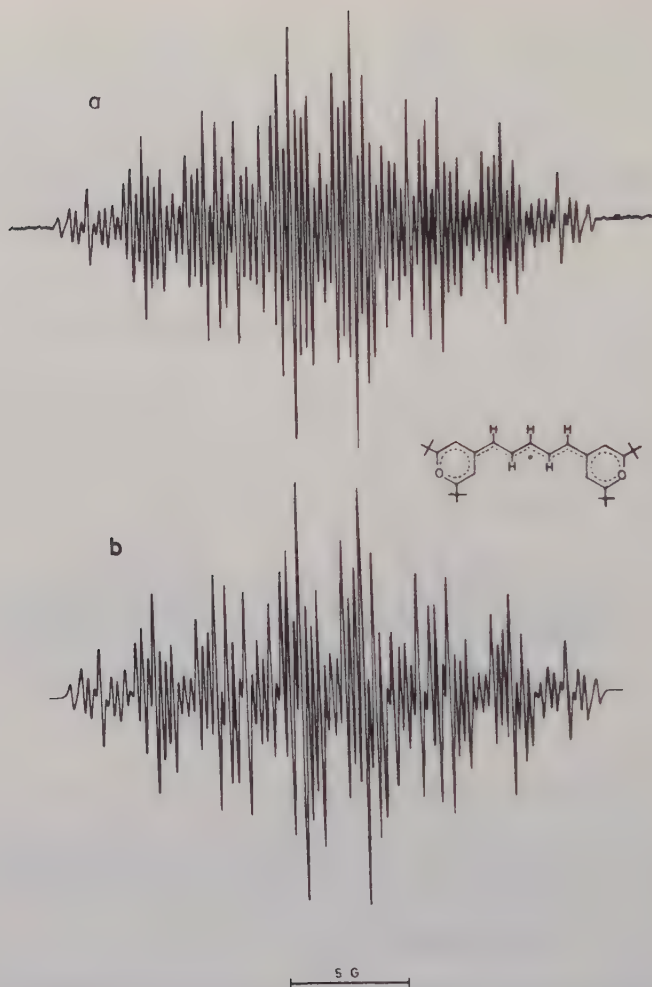


Abb. 30 ESR-Spektren: a) Gemessen mit dem Pentamethinoxonol 13a; b) berechnet mit den Kopplungskonstanten der Tabelle 6, S. 76, und $\delta H = 0.14$ G.

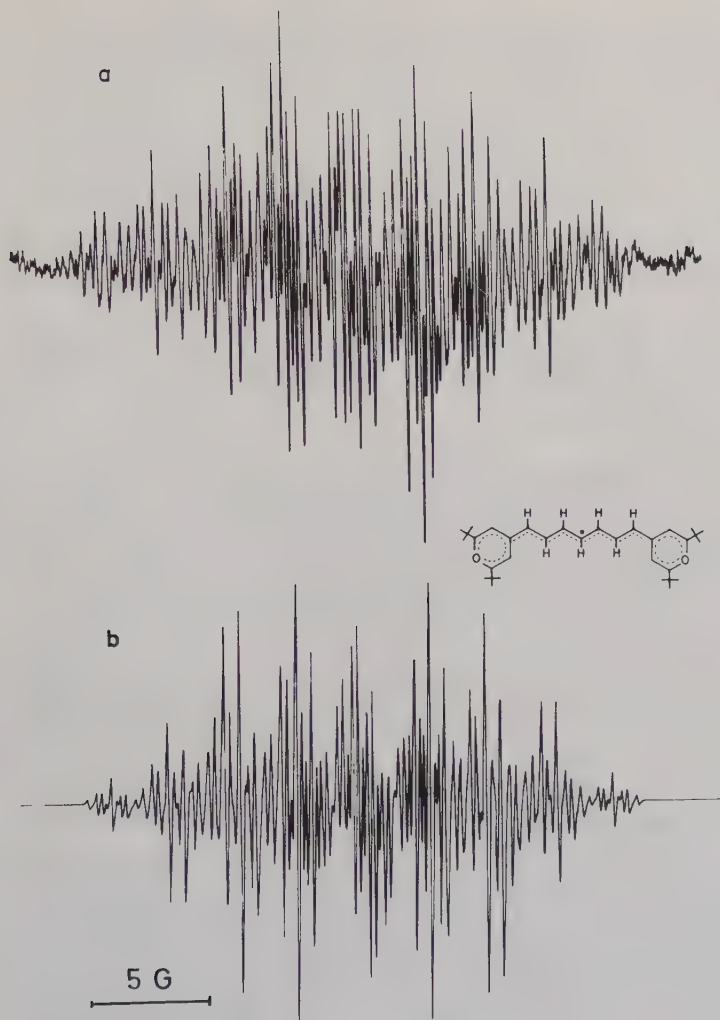


Abb. 31 ESR-Spektren: a) Gemessen mit dem Heptamethinoxonol 14;
b) berechnet mit den Kopplungskonstanten der Tabelle $\bar{\delta}$,
S. 76, und $\delta H = 0.12$ G.

Während die Zuordnung der Protonenkopplungskonstanten der Polymethin-
kette im Falle der Radikale des Tri- und Pentamethinoxonols unpro-
blematisch ist, wird sie für das Radikal des Heptamethinoxonols
wegen der größeren Anzahl von äquivalenten Kopplungssätzen und der

z.T. nur geringen Unterschiede der Kopplungskonstanten unsicher. Hinzu kommt, daß die Übereinstimmung zwischen den aus den Spindichten der McLachlan-Rechnung ermittelten Kopplungskonstanten und den experimentellen Kopplungskonstanten mit zunehmender Kettenlänge schlechter wird. Weitere Versuche zur Optimierung der Parameter der Rechnung für das Radikal 14 führten zu keiner Verbesserung dieses Resultats.

Die aufgrund der McLachlan-Rechnungen getroffene Zuordnung steht allerdings im Einklang mit der nach dem Mesomeriekonzept zu erwartenden Spindichte Verteilung.

Die gefundene Alternanz der Spindichten in der Polymethinkette wird durch Abb. 32 veranschaulicht. Danach findet sich der für das Radikal des Monomethinoxonols experimentell nachgewiesene Knoten des einfach besetzten MO's an der meso-Methin-Gruppe in den höheren Vinylogen jeweils am α -C-Atom der Polymethinkette wieder; denn bei der sukzessiven Kettenverlängerung wird zwar jedesmal das nächst höhere MO besetzt, andererseits aber auch die Kette um den Abstand zweier C-C-Bindungen verlängert. Da im einfach besetzten Zustand eine Halbwelle etwa der Länge zweier C-C-Bindungen entspricht, finden sich Knoten und Bäuche abwechselnd an benachbarten Atomen.

Die Differenz der Kopplungskonstanten a_3^H und a_5^H der Ringprotonen in 12, 13a und 14 läßt sich wie im Falle von 9a mit dem Modell des β -Effekts deuten (Rechnungen nach dem Modell des α -Effekts wurden wegen der übereinstimmenden Ergebnisse beider Modelle im Falle von 9a hier nicht durchgeführt). Nach dem Kalottenmodell dieser Moleküle sollte die stärkste "through-space"-Wechselwirkung zwischen den Atomen der Positionen 5 und 8 sowie 5' und 8' auftreten. Die Variation der entsprechenden k-Faktoren der Resonanzintegrale liefert für $k_{5,8} = k_{5',8'} = 0.11$ die beste Übereinstimmung mit der experimen-

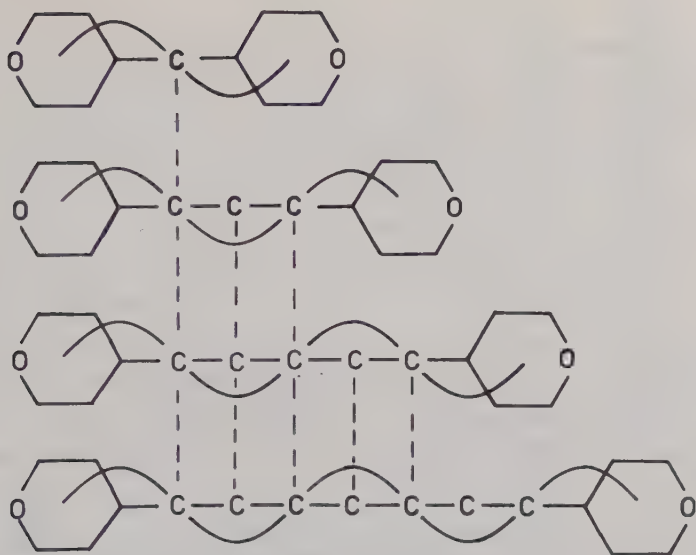


Abb. 32 Schema zur Alternanz der Spindichten in der Polymethinkette von Neutralradikalen aus Polymethinoxonolen.

tellen Differenz der Kopplungskonstanten. Die Ergebnisse der Rechnungen sind in Tabelle 6 aufgenommen.

6.1.2.1.2 Temperaturabhängigkeit der ESR-Spektren

Wegen der Temperaturabhängigkeit der ^1H -NMR-Spektren des Tri- und Pentamethinoxonols 12 und 13a, die sich auf dynamische Prozesse im Molekül zurückführen läßt (vgl. Abschnitt 9.), sollte auch die Temperaturabhängigkeit der ESR-Spektren der entsprechenden Neutralradikale untersucht werden.

Im Gegensatz zu den Monomethinoxonolen 9a und 9b zeigen die ESR-Spektren der Radikale der Tri-, Penta- und Heptamethinoxonole schon bei Raumtemperatur zwei verschiedene Kopplungssätze für die Ringprotonen in ortho-Stellung. Die Differenz der Kopplungskonstanten a_3^{H} und a_5^{H} ist deutlich größer als bei 9a und weist damit bereits auf eine Erhöhung der freien Aktivierungsenthalpie für die Rotation der

Tabelle 6 Berechnete und experimentelle Kopplungskonstanten der Radikale 12 - 14

(experimentelle Werte bei Raumtemperatur)

Radikal	Berechnete Kopplungskonstanten [G]						Experimentelle Kopplungskonstanten ^{e)} [G]									
	McLachlan ^{d)}			INDO												
	H a ₃	H a ₅	H a ₇	H a ₈	X a ₉	H a ₁₀	H a ₃	H a ₅	H a ₇	H a ₈	H a ₉	H a ₃ bzw. a ₅	H a ₇	H a ₈	X a ₉	H a ₁₀
12 ^{a)} ==	1.11	0.84	2.11	-7.40			4.2	3.3	8.3	-8.9		1.01 0.69	2.84	7.40		
13a ^{b)} ==	0.84	0.59	1.62	-6.32	X=H 2.11		3.3	4.1	5.6	2.0	4.6	0.78 0.46	2.40	6.41	X=H 2.68	
13b ==					X=F 3.90							0.71 0.46	2.37	6.24	X=F 4.67	
13c ==												0.82 0.50	2.42	6.18		
13d ==												0.77 0.51	2.40	6.13		
14 ^{c, f)} ==	0.65	0.46	1.24	-5.40	X=H 1.88	-5.73						0.69 0.45	2.50	3.22	2.55	5.90

- 76 -

a) g-Faktor = 2.0032; b) g-Faktor = 2.0031; c) g-Faktor 2.0031;

d) Protonenkopplungskonstanten nach McConnell-Beziehung mit $Q_{C-H}^H = -27G$ berechnet; a_3^H und a_5^H sind die nach dem Modell des β -Effekts (vgl. Text) berechneten Werte, $k_5 = k_8 = k_5' = k_8' = 0.11$;

e) Zuordnung durch McLachlan-Rechnungen;

f) die experimentellen Kopplungskonstanten wurden nach einem Optimierungsverfahren (vgl. S. 33) erhalten.

Pyrylo-Endgruppen in den höheren Vinylogen hin. Bei Temperaturerhöhung bleibt, ähnlich wie im Falle von 9a und 9b, ein alternieren der Linienbreiteneffekt aus; stattdessen verbreitern sich alle Linien gleichmäßig (Abb. 33 und 34, Tabelle 7 und 8).

Aus der Differenz der Kopplungskonstanten a_3^H und a_5^H läßt sich wieder die untere Grenze der freien Aktivierungsenthalpie berechnen. Mit den in Hz umgerechneten Differenzen aus Tabelle 6 $\delta\gamma(\underline{12}) = \delta\gamma(\underline{13a}) = 0.897 \cdot 10^6$ Hz und $\delta\gamma(\underline{14}) = 0.617 \cdot 10^6$ Hz und den jeweils höchsten Aufnahmetemperaturen der ESR-Spektren, 378° , 375° (vgl. Tabellen 7 und 8) und 298°K (Messung bei Raumtemperatur) als untere Schranken für T_c erhält man durch Einsetzen in Gleichung (9) und (10):

$$\Delta G^\ddagger > 11.5 \text{ Kcal/Mol für } \underline{12}$$

$$\Delta G^\ddagger > 11.5 \text{ Kcal/Mol für } \underline{13a}$$

$$\text{und } \Delta G^\ddagger > 8.9 \text{ Kcal/Mol für } \underline{14}.$$

Diese Werte sind (mit Ausnahme des Radikals 14, für das nur die Messung bei Raumtemperatur vorlag) durchweg größer als beim Radikal des Monomethinoxonols 9a.

In Tabelle 7 und 8 sind außer den Linienbreiten auch die Kopplungskonstanten bei den einzelnen Temperaturen aufgenommen. Eine Deutung des Temperaturgangs der einzelnen Kopplungskonstanten war nicht möglich. Aus den Ergebnissen von McLachlan-Rechnungen, die mit verschiedenen Verdrillungswinkeln der Pyrylo-Endgruppen durchgeführt wurden, geht hervor, daß die alleinige Annahme einer Rotation der Endgruppen zur Erklärung nicht ausreicht. Wahrscheinlich tritt auch eine schwache Verdrillung eines Teils der Polymethinkette ein.

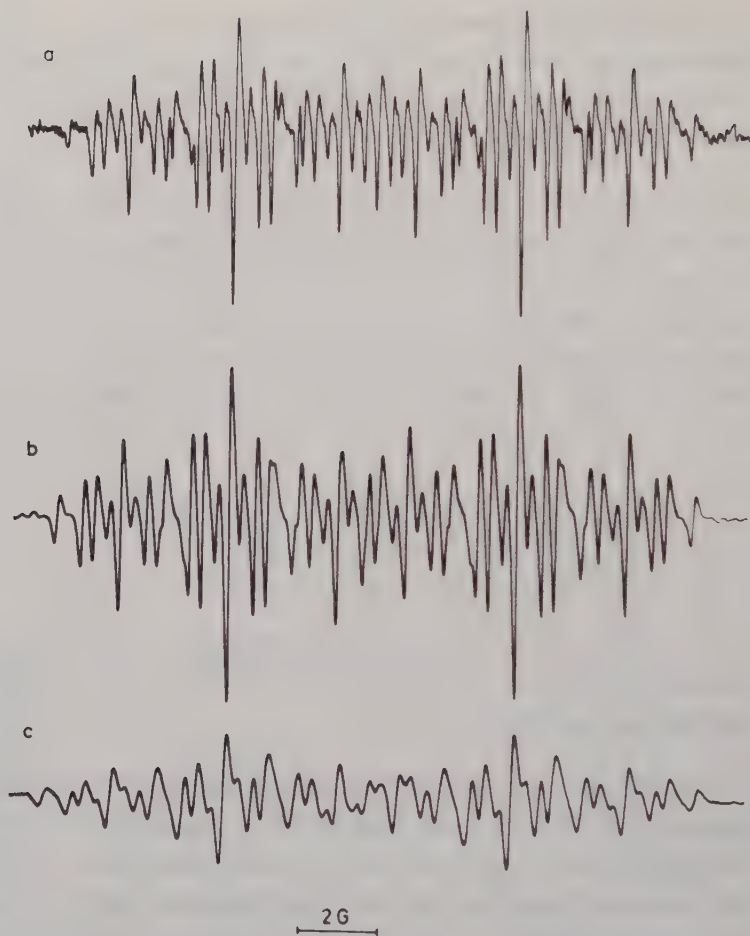


Abb. 33 ESR-Spektren des Neutralradikals des Trimethinoxonols 12
in Acetonitril/DMF 1:1; a) bei -10°C , b) bei 39°C ,
c) bei 105°C .

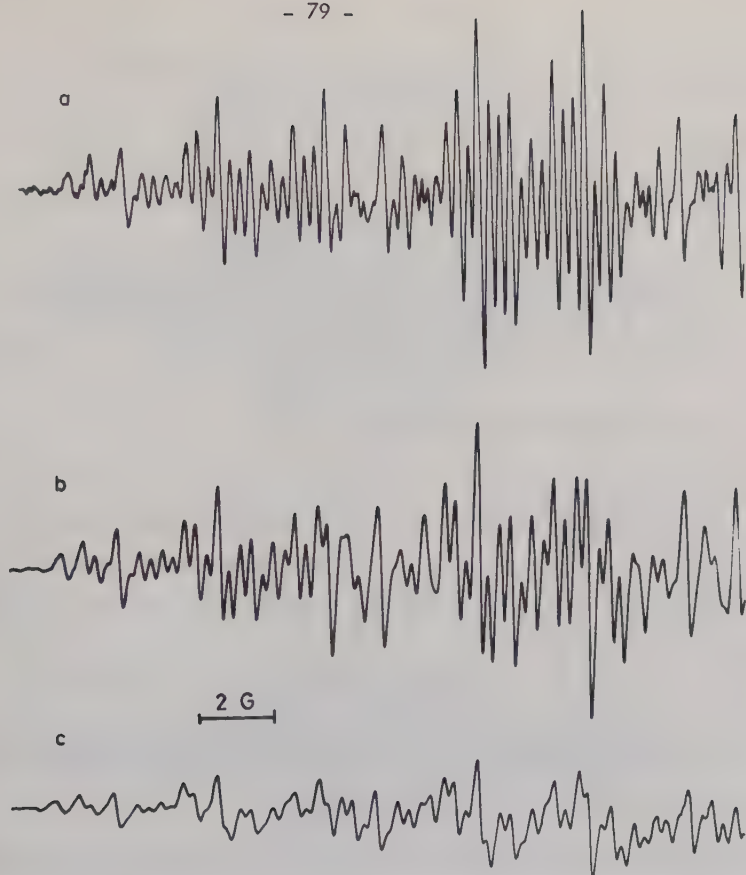


Abb. 34 Tieffeldteile der ESR-Spektren des Neutralradikals aus dem Pentamethinoxonol 13a in Acetonitril/DMF 1:1; a) bei -9°C , b) 60°C und c) 102°C .

Tabelle 7 Temperaturabhängigkeit der Kopplungskonstanten und Linienbreiten im ESR-Spektrum von 12

T [$^{\circ}\text{C}$]	a_8^{H} [G]	a_7^{H} [G]	a_3^{H} bzw. a_5^{H} [G]	δH [G]
-10	7.30	2.70	0.93/0.65	0.08
19	7.30	2.76	1.00/0.68	0.10
39	7.30	2.81	1.00/0.68	0.14
70	7.30	2.84	1.00/0.74	0.16
105	7.30	2.90	1.04/0.74	0.21

Tabelle 8 Temperaturabhängigkeit der Kopplungskonstanten und Linienbreiten im ESR-Spektrum von 13a

T [°C]	a_9^H [G]	a_8^H [G]	a_7^H [G]	a_3^H bzw. a_5^H [G]	δH [G]
-9	2.62	6.39	2.36	0.76/0.53	0.11
16	2.65	6.40	2.37	0.80/0.52	0.13
60	2.67	6.39	2.48	0.82/0.55	0.18
102	2.70	6.39	2.56	0.86/0.59	0.20

6.1.2.2 γ -Halogen-Pentamethinoxonole

Neben dem unsubstituierten Pentamethinoxonol 13a bilden auch die entsprechenden γ -halogensubstituierten Vertreter Neutralradikale vergleichbarer Stabilität. Da in den Neutralradikalen, die sich vom Pentamethinoxonol 13a ableiten, das ungepaarte Elektron ein MO mit einem Knoten am meso-C-Atom der Polymethinkette besetzt, hat die Halogensubstitution an diesem Ort praktisch keinen Einfluß auf die Spindichtevertellung. Für alle untersuchten Pentamethinoxonol-Neutralradikale werden daher annähernd die gleichen Protonenkopplungskonstanten gefunden.

Mit Ausnahme des Fluors läßt sich keine Kopplung der Halogenkerne nachweisen, obwohl alle über einen Kernspin verfügen. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit entsprechenden Untersuchungen an halogensubstituierten Aroxylen⁶⁹⁾.

Aus dem entsprechenden γ -Jod-substituierten Pentamethinoxonol 13e (das bei seiner Darstellung bereits teilweise Jod abspaltet unter Bildung des unsubstituierten Grundkörpers; vgl. Abschnitt 13.) läßt sich das Neutralradikal nicht mehr erhalten. Wie im Falle jodsubstituierter Aroxylen⁷⁰⁾ wird auch hier bei der Radikalbildung die schwache C-J-Bindung gespalten unter Bildung des Radikals des unsubstituierten Pentamethinoxonols.

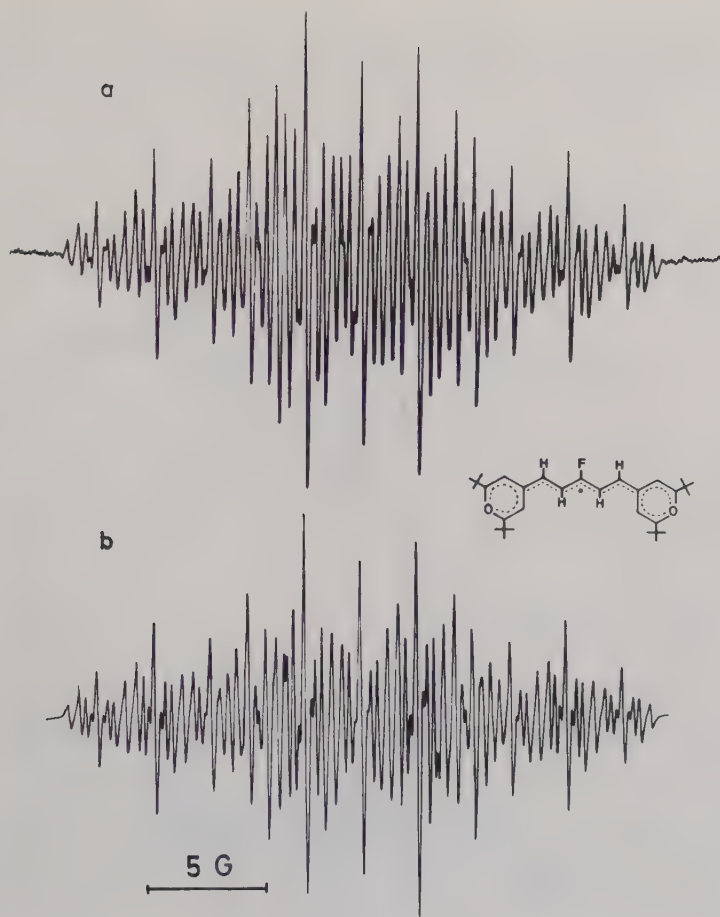


Abb. 35 ESR-Spektren: a) Gemessen mit dem γ -Fluor-Pentamethin-oxonol 13b; b) berechnet mit den Kopplungskonstanten der Tabelle 6 und $\delta H = 0.13$ G.

Die Fluorkopplung im Radikal 13b ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen an fluorsubstituierten Nitrobenzolen⁷¹⁾ etwa doppelt so groß wie die entsprechende Protonenkopplung. Sie berechnet sich nach der Näherungsformel⁷²⁾

$$(11) \quad a^F \approx a_{C-F}^F \cdot \rho_9$$

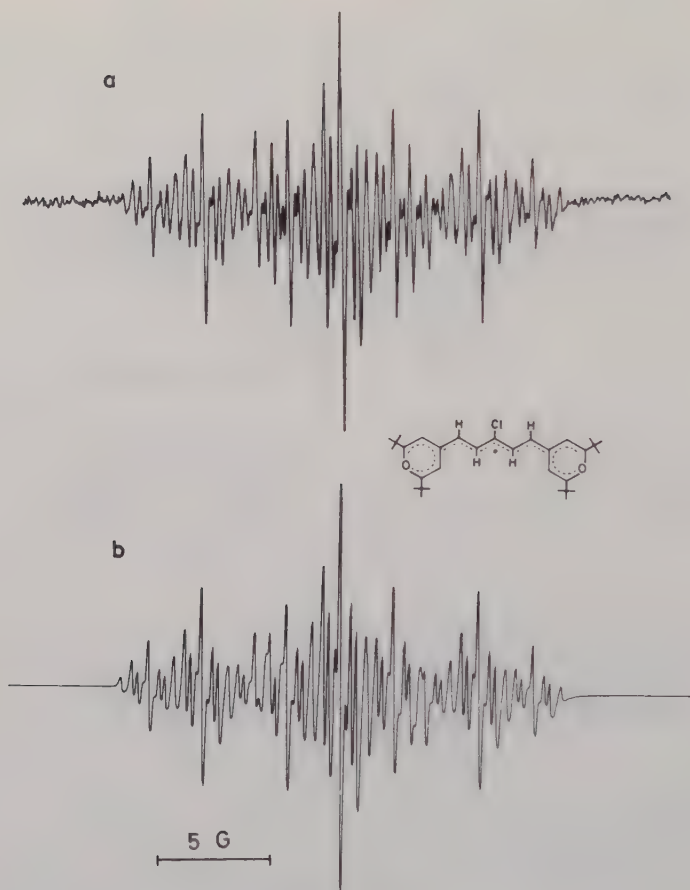


Abb. 36 ESR-Spektren: a) Gemessen mit dem 1-Chlor-Pentamethinoxonol
 $\text{C}_9\text{H}_9\text{ClO}_2$; b) berechnet mit den Kopplungskonstanten der Tabelle
 6 und $\delta H = 0.13 \text{ G}$.

mit $|Q_{\text{C-F}}^{\text{F}}| = 50 \text{ G}$ und $\rho_9 = -0.078$ ^{+) (Spindichte aus McLachlan-Rechnung) zu $a_9^{\text{F}} = 3.90 \text{ G}$.}

Nimmt man anstelle der berechneten Spindichte (-0.078) den Wert, den man mit $|Q_{\text{C-H}}^{\text{H}}| = 27 \text{ G}$ aus der McConnell-Beziehung berechnet

^{+) Wegen des Knotens des einfach besetzten MO's an C_9 sollte der Einfluß des Halogensubstituenten auf die Spindichte ρ_9 vernachlässigbar sein, so daß hier mit dem Wert für C_9 gerechnet werden kann.}

(0.099), so ergibt sich mit (11) für a_9^F ein Betrag von 4.95 G, der wesentlich besser mit dem experimentellen Wert übereinstimmt. Die

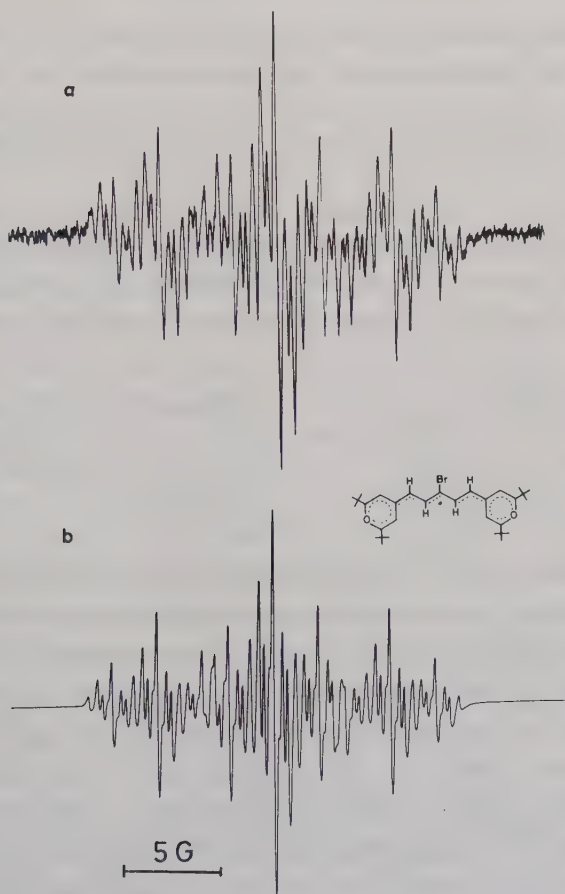


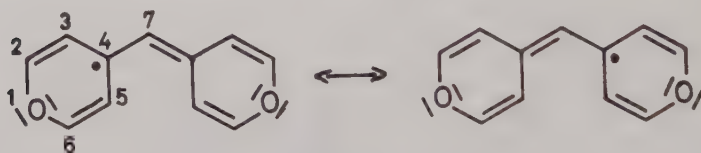
Abb. 37 ESR-Spektren: a) Gemessen mit dem 5-Brom-Pentamethinoxonol 13d;
 b) berechnet mit den Kopplungskonstanten der Tabelle 6 und
 $\delta H = 0.21$ G.

Abweichung zwischen experimenteller und berechneter Fluor-Kopplungskonstante (4.67 G) beruht also auf der Ungenauigkeit der berechneten Spindichte und nicht auf einer Ungenauigkeit des Parameters Q_{C-F}^F .

6.1.3 Molekülgeometrien für die Berechnung der Radikale aus Polymethinoxonolen nach dem INDO - Verfahren^{+))}

Für die Polymethinoxonole liegen bisher keine Röntgenstrukturanalysen vor; ihre Molekülgeometrie wurde daher näherungsweise aus Untereinheiten aufgebaut, deren Geometrie bekannt ist. Dies sind einerseits die Pyrylo-Endgruppen und andererseits die Polymethinkette.

Für die Pyrylo-Endgruppen ist eine γ -pyron-ähnliche Geometrie anzunehmen: An der Mesomerie in den Neutralradikalen der Polymethinoxonole sind vorwiegend die beiden Grenzstrukturen beteiligt, die hier

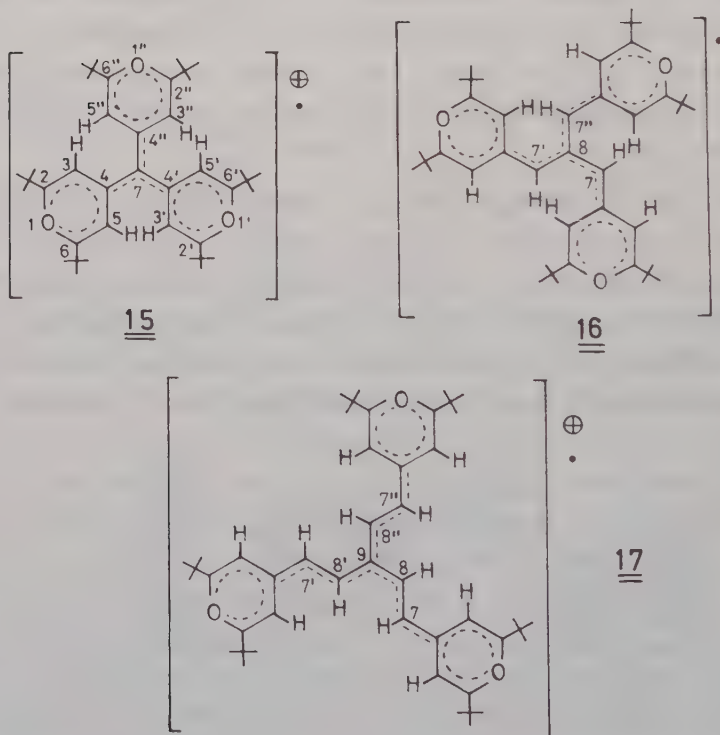


für das Monomethinoxonol formuliert sind. Die folgenden Überlegungen gelten für alle der hier untersuchten dinuclearen Polymethinoxonole. Für die starke Beteiligung dieser beiden Grenzstrukturen sprechen zwei Ergebnisse: Einmal führen McLachlan-Rechnungen für die Neutralradikale immer dann zur besten Übereinstimmung mit den experimentellen Kopplungskonstanten, wenn eine Alternanz der Bindungsordnungen der Bindungen 2 - 3 (bzw. 5 - 6) und 3 - 4 (bzw. 4 - 5) berücksichtigt wird, so wie etwa bei HMO-Berechnungen des Butadiens²⁴⁾; zum anderen liefern diese Berechnungen für die Spindichte an C₂ bzw. C₆ immer deutlich geringere Beträge als für die Spindichte an C₄. Daraus geht hervor, daß die Grenzstrukturen, welche die Delokalisierung des ungepaarten Elektrons in die Position 2 bzw. 6 berücksichtigen, ge-

^{+))} Herrn Prof. A. SCHWEIG, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Marburg, danke ich herzlich für die Erlaubnis zur Benutzung der Rechenprogramme, Herrn Dipl.-Chem. G. LAUER für hilfreiche Hinweise bei der Dateneingabe.

6.2 Trinucleare Polymethinoxonole

Durch einstufige elektrolytische Reduktion in Acetonitril bei niedrigen Werten der Reduktionspotentiale werden aus trinuclearen Mono-, Tetra- und Heptamethinoxonolen die entsprechenden Neutral- oder Monokation-Radikale 15 - 17 erhalten. (Für die Dikationen liefert die Reduktion mit Na/K-Legierung in THF die gleichen Ergebnisse, doch ist hierbei auf die rechtzeitige Unterbrechung des Alkalimetall-Kontaktes zu achten, um eine Weiterreduktion zur diamagnetischen Spezies zu vermeiden).



Im Falle von 16 konnte die Ausgangsverbindung nicht in reiner Form isoliert werden (vgl. Abschnitt 13.). Nach dem ESR-Spektrum von 16, das die erwartete Hfs zeigt, kann jedoch vermutet werden, daß das Oxonol vorliegt.

Die Stabilität der trinuclearen Radikale nach elektrolytischer Erzeugung in Acetonitril ist mit der der dinuclearen Vertreter vergleichbar. In THF ist sie beträchtlich größer; hier sind die beiden Radikale 15 und 17 mehrere Stunden stabil.

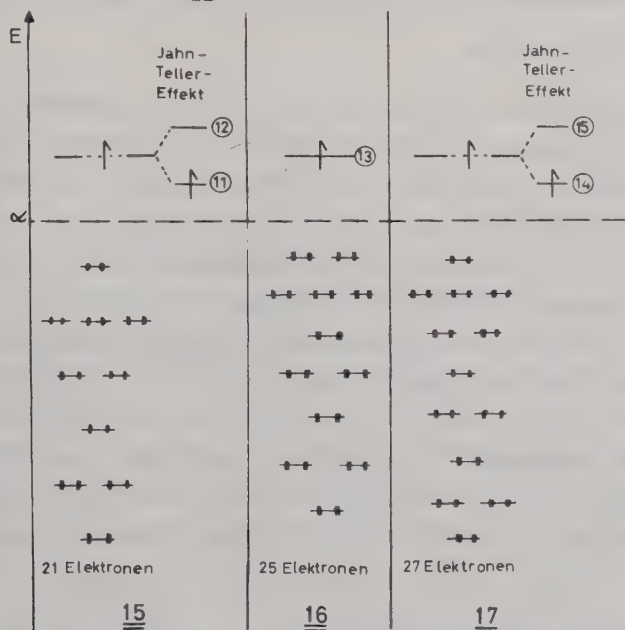


Abb. 38 Qualitatives MO-Schema zum Jahn-Teller-Effekt bei Radikalen aus trinuclearen Polymethinoxonolen.

Die Radikale 15 - 17 sind von besonderem theoretischen Interesse, da das ungepaarte Elektron bei dreizähliger Symmetrie der Moleküle beim Übergang von 15 zu 17 abwechselnd ein zweifach entartetes und nicht entartetes MO besetzen sollte. Abb. 38 enthält ein qualitatives MO-Schema der drei Radikale, wie es etwa aus HMO-oder McLachlan-Rechnungen erhalten wird.

Für die Radikale 15 und 17 ist danach eine Symmetrierniedrigung (Jahn-Teller-Effekt) zu erwarten, während die dreizählige Symmetrie

im Falle von 16 erhalten bleiben sollte. (Vgl. die Ergebnisse für die Radikale 4 und 5).

6.2.1 Trinucleares Monomethinoxonol 15

6.2.1.1 ^1H -NMR-Spektrum

Für die Ausgangsverbindung des Radikals 15, das entsprechende Oxonol, weist das ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 39) für das zeitliche Mittel dreizählige Symmetrie nach: Sowohl für die Protonen der 6 tert.-Butyl-Gruppen als auch die 6 Ringprotonen der Pirylo-Endgruppen wird jeweils nur ein Signal beobachtet. (1.5 ppm bzw. 7.8 ppm).⁺) Die Intensitäten beider Signale stehen zueinander im Verhältnis 9 : 1 (= 54 : 6). Nach dem Kalottenmodell ist eine planare Anordnung (D_{3h}) des Moleküls wegen der sterischen Hinderung zwischen den ortho-H-Atomen kaum möglich. Durch eine propellerartige Verdrillung aller drei Molekülzweige läßt sich diese Hinderung aufheben. Dabei bleibt die C_3 -Symmetrie des Moleküls erhalten. Diese Verdrillung sollte nur zu einem geringfügigen Verlust an π -Resonanzenergie führen^{75, 76)}.

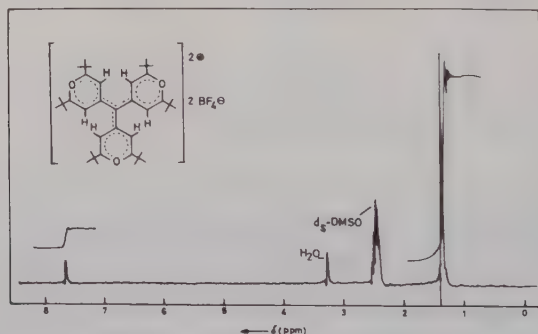


Abb. 39 ^1H -NMR-Spektrum des trinuclearen Monomethinoxonols 15 in d_6 -DMSO (60 MHz)

⁺) Zum Vgl. die Daten tert.-butyl-substituierter Pyryliumsalze: 1.5 ppm bzw. 7.98 - 7.70 ppm⁷⁴⁾.

6.2.1.2 ESR-Protonenkopplungskonstanten von 15

Das ESR-Spektrum von 15 (Abb. 40) zeigt Hfs aufgrund der Kopplung mit vier äquivalenten Protonen ($a_{3,5}^H = 0.58 \text{ G}$).

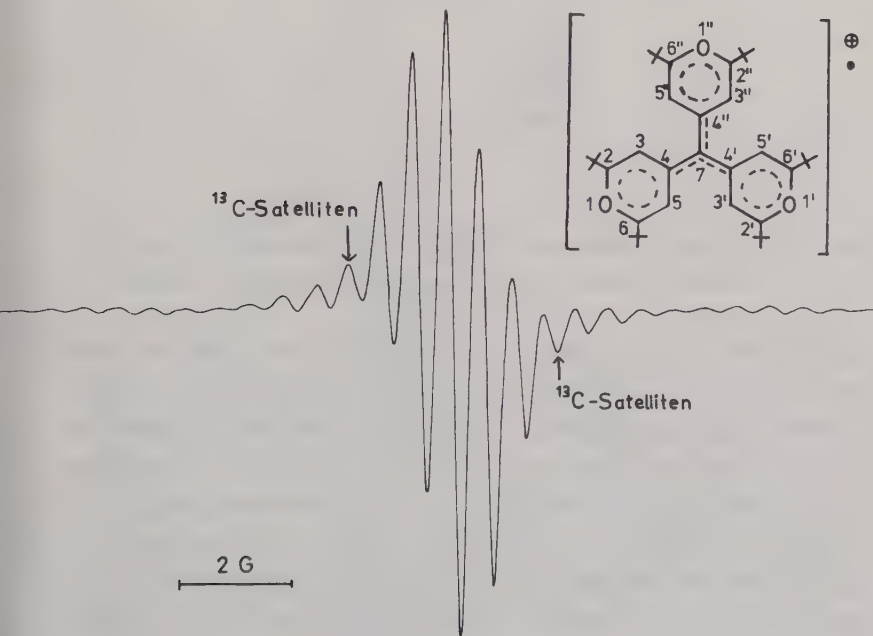


Abb. 40 ESR-Spektrum des Radikal-Kations aus dem trinuclearen Monomethincyanin 15, $\delta H = 0.26 \text{ G}$.

Bei ungestörter C_3 - Symmetrie des Radikals ist ein Septett für die Kopplung von sechs äquivalenten Protonen zu erwarten. Das erhaltene Quintett läßt sich dadurch erklären, daß man die vollständige Entkopplung eines der drei Molekülzweige vom π -System des Restmoleküls annimmt, wie sie bei Verdrillung dieses Zweiges aus der Molekülebene um 90° erfolgt (Abb. 41).

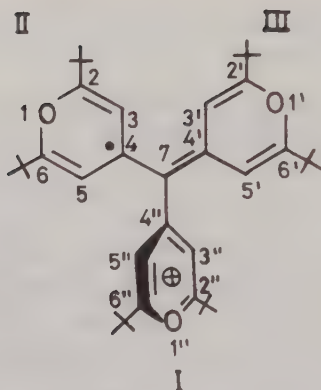


Abb. 41 Jahn-Teller-gestörtes Radikal des trinuclearen Monomethinoxonols 15; Ring I um 90° aus der Molekülebene gedreht.

Wie die Ergebnisse an einem um 90° verdrehten Benzyl-Radikal zeigen⁷⁷⁾, koppeln dort die ortho-Protonen im verdrehten Ring nur mit kleinen Beträgen ($a_{\text{ortho}}^{\text{H}} = 0.82$ oder 0.91 G), da die Kopplung praktisch ausschließlich auf dem Mechanismus der π -Delokalisierung beruht. Wegen der geringen Spindichte an C_7 (vgl. die ESR-spektroskopischen Ergebnisse für 9) sollte sie im Falle von 15 fast völlig verschwinden. Mit den vorliegenden ESR-spektroskopischen Befunden wird eindeutig die erwartete Symmetrierniedrigung (Jahn-Teller-Effekt) für das Radikal 15 nachgewiesen.

Gegenüber den Radikalen 12 - 14 wird für 15 eine größere Linienbreite ($\delta H = 0.26$ G) im ESR-Spektrum erhalten, die mit der von 9a vergleichbar ist und möglicherweise auch die gleichen Ursachen hat. Für Radikale, die dem Jahn-Teller-Effekt unterliegen, läßt sich jedoch eine weitere Ursache der Linienverbreiterung diskutieren, die mit Schwankungen der Kopplungskonstanten infolge von Deformationen (Symmetrierniedrigung) im Molekül zusammenhängt⁷⁸⁾. Im Falle von 15 ist mit einer Überlagerung beider Ursachen zu rechnen.

6.2.1.3 ^{13}C -Kopplungskonstanten

Bei entsprechender Verstärkung des Signals werden die gut ausgeprägten ^{13}C -Satellitenlinien im ESR-Spektrum von 15 sichtbar (Abb.42).

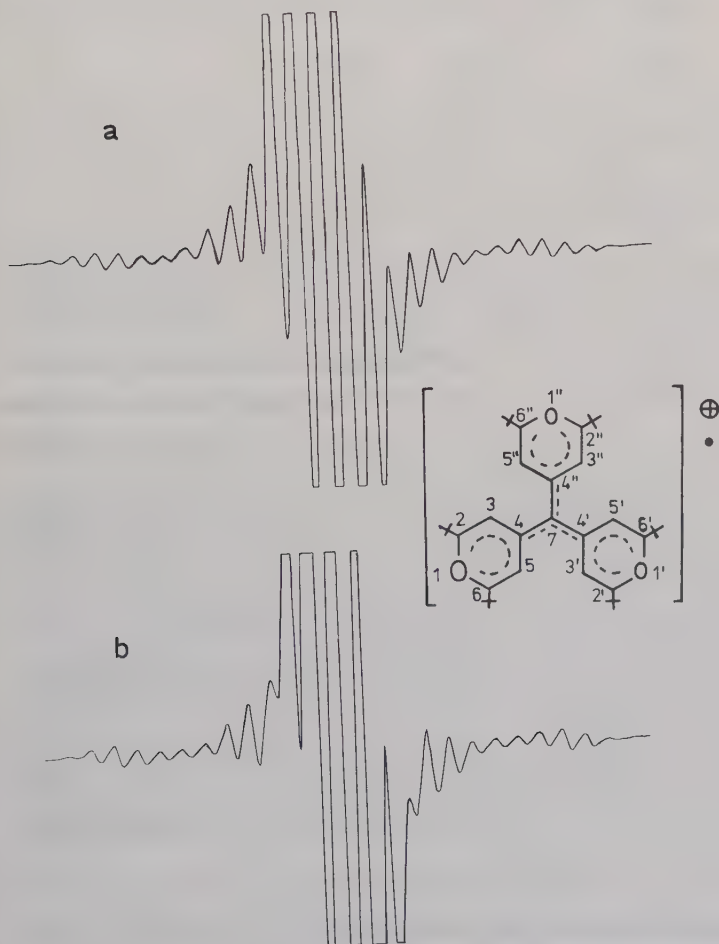


Abb. 42 ESR-Spektrum: a) Gemessen mit dem trinuclearen Monomethin-oxonol 15 bei hoher Verstärkung; b) berechnet mit $a_{3,5}^{\text{H}} = 0.58 \text{ G}$ und den ^{13}C -Kopplungskonstanten auf S. 92, $\delta\text{H} = 0.26 \text{ G}$.

Eine Computersimulation liefert folgende Sätze von ^{13}C -Kopplungskonstanten (Zum Vergleich sind die entsprechenden Werte für das Radikal $\underline{\underline{9a}}$ gegenübergestellt):

$\underline{\underline{15}}$	$\underline{\underline{9a}}$	
11.5 G	(13.4)	(2C)
8.0 G	(11.9)	(1C)
4.4 G	(7.3)	(4C)
3.5 G	(6.6)	(4C)
1.1 G	-	(2C)

Für die folgende Zuordnung dieser Kopplungskonstanten ist es nützlich, sich noch einmal die Geometrie des Jahn-Teller-gestörten Radikals zu vergegenwärtigen (Abb. 41). Zwei Molekülteile lassen sich gesondert betrachten: Der um 90° tordierte Ring I, der nach dem Mesomeriekonzept Träger der gesamten positiven Ladung ist, und die Untereinheit des Monomethinoxonol-Radikals $\underline{\underline{9a}}$, die sich in diesem Radikal vollständig wiederfindet (Ringe II und III, durch meso-C-Atom verknüpft). Auch die Verdrillung der beiden Ringe II und III um die Bindungen zum meso-C-Atom sollte nach dem Kalottenmodell die gleiche sein wie in $\underline{\underline{9a}}$, da der Ring I durch seine senkrechte Lage zur Molekülebene keine weitere sterische Hinderung erwarten läßt. Nach diesen Überlegungen sollte man für $\underline{\underline{15}}$ ähnliche ^{13}C -Kopplungskonstanten erwarten können wie im Falle von $\underline{\underline{9a}}$ (vgl. Tabelle 4, S. 58). Wegen der geringen Spindichte an C_7 mußten ^{13}C -Kopplungen für die Atome 4" sowie 3" und 5", wie sie für das um 90° verdrillte Benzylradikal⁷⁷⁾ gefunden wurden, entsprechend klein ausfallen.

Die Erwartungen werden durch die Analyse der ^{13}C -Satelliten des ESR-Spektrums bestätigt. Man findet für den "Monomethinoxonol-Radikalteil" eine ähnliche Verteilung der Werte der Kopplungskonstanten wie für $\underline{\underline{9a}}$, die jedoch generell etwas niedriger liegen.

Die Ursache dieser Verkleinerung läßt sich nicht eindeutig nachweisen. Zwei Möglichkeiten kommen in Betracht, die allerdings auch beide zusammenwirken können: Eine Umverteilung der Spindichte in den Ringen II und III aufgrund des Substituenteneffektes des tordierten Rings I und eine geringfügige π -Delokalisierung von Spindichte in den Ring I.

Für die Beteiligung des ersten Mechanismus spricht die im Vergleich zum Radikal 9a etwa um die Hälfte verkleinerte Kopplungskonstante $a_{3,5}^H$. Eine Umverteilung der Spindichten kann wegen der verschiedenen Vorzeichen der Q-Parameter der Karplus-Fraenkel-Beziehung (8) durchaus zu der beobachteten generellen Verkleinerung aller ^{13}C -Kopplungskonstanten führen.

Für den zweiten Mechanismus läßt sich aus den vorliegenden Ergebnissen kein Hinweis erhalten, doch ist seine Beteiligung nicht von vornherein auszuschließen.

Zusätzlich zu den vier Sätzen von ^{13}C -Kopplungskonstanten des "Monomethinoxonol-Radikalteils" findet man im ESR-Spektrum von 15 eine weitere ^{13}C -Kopplungskonstante von 1.1 G, die aufgrund ihrer Intensität den beiden ortho-C-Atomen des Rings I zugeordnet wird. Sie beruht auf $\pi\sigma$ -Delokalisierung zwischen dem p_z -AO an C_7 und dem σ -Gerüst dieses Ringes (vgl. ⁷⁷). Nach der Beziehung (3) erhält man mit $|\rho_7| = 0.086$ ("experimentelle" Spindichte aus der Kopplung der Methylenprotonen in 9b; vgl. Tabelle 4, S. 58) und $\varphi_{7,4} = 90^\circ$ in befriedigender Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert $|a_{3,5}^C| = 1.64 \text{ G}$.

6.2.2 Trinucleares [1.1.1] Tetramethinoxonol 16

Nach den theoretischen Überlegungen auf S. 87 sollte das ungepaarte Elektron in 16 ein nichtentartetes MO besetzen und damit im Gegensatz zu 15 ungestörte dreizählige Symmetrie zeigen. Zur Überprüfung

der sterischen Verhältnisse hätte eine ^1H - NMR - spektroskopische Untersuchung des entsprechenden Oxonols wertvolle Hinweise liefern können, doch war die präparative Reindarstellung dieser Verbindung nicht möglich (vgl. präparativen Teil dieser Arbeit).

Nach dem Kalottenmodell dieses Moleküls ist wegen starker sterischer Hinderung zwischen den H-Atomen der Polymethinkette und den ortho-H-Atomen der jeweils gegenüberliegenden Pyrylo-Ringe eine völlig planare Struktur auszuschließen. Durch propellerartige Verdrillung aller drei Molekülzweige unter Erhaltung der C_3 -Symmetrie sollte diese Hinderung aufgehoben werden.

Das ESR-Spektrum in Abb. 43 zeigt neben dem Signal eines Nebenprodukts ein nicht weiter aufgelöstes Quartett, das aus der Kopplung

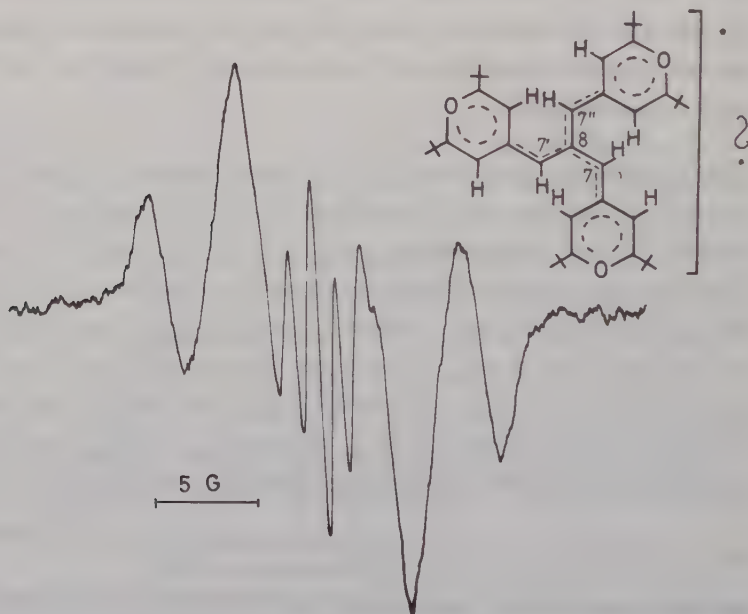


Abb. 43 ESR-Spektrum des Reaktionsproduktes aus dem Versuch zur Darstellung des trinuclearen Tetramethinoxonols 16.

von drei äquivalenten Protonen hervorgeht. Die Kopplungskonstante beträgt 4.8 G. Dieser Befund kann als Hinweis für das Vorliegen des Neutralradikals 16 gewertet werden, dessen Geometrie ungestörte C_3 -Symmetrie aufweist.

Spindichteberechnungen für das planare Radikal nach der Methode von McLachlan (Parametrisierung wie im Falle der entsprechenden dinuclearen Radikale) liefern nach der McConnell-Beziehung mit $|a_{C-H}^H| = 27$ G für a_7^H lediglich 1.55 G. Es ist also ein vom Verdrillungswinkel $\varphi_{4,7}$ der Pirylo-Endgruppen abhängiger Anteil Δa_7^H an der experimentellen Kopplungskonstante zu berücksichtigen, der auf Hyperkonjugation beruht. Nach der Beziehung (4) läßt sich mit $\Delta a_7^H = 3.25$ G, $B_{\pi\sigma}^H = 70$ G und der berechneten Spindichte $\rho_4 = 0.160$ der Verdrillungswinkel $\varphi_{4,7}$ näherungsweise bestimmen. Man erhält $\varphi_{4,7} \approx 33^\circ$.

6.2.3 Trinucleares [2.2.2] heptamethinoxonol 17

Für die Ausgangsverbindung von 17, das Oxonol-Dikation, wurde im Falle 2.6-dimethyl-substituierter Pirylo-Endgruppen die C_3 -Symmetrie des Moleküls 1H -NMR-spektroskopisch nachgewiesen⁷⁹⁾. Nach dem MO-Schema (Abb. 38) für das Radikal 17 sollte das ungepaarte Elektron ein zweifach entartetes MO besetzen, so daß ähnlich wie bei 15 wieder mit einem Jahn-Teller-Effekt zu rechnen ist. Abb. 44 zeigt das ESR-Spektrum von 17.

Beim Versuch der Simulation traten im mittleren Teil des Spektrums Abweichungen auf, die möglicherweise auf geringe Mengen eines radikalischen Nebenproduktes zurückzuführen sind. Allerdings lassen sich auch ohne Simulation alle Protonenkopplungskonstanten des Radikals 17 ermitteln: Die größte Kopplungskonstante, die zu einem Triplett im ESR-Spektrum führt, läßt sich direkt entnehmen; das gleiche gilt für das weitere Triplett mit der nächst kleineren Kopplungskonstanten. Das Kopplungsmuster an beiden Enden des Spektrums ist das glei-

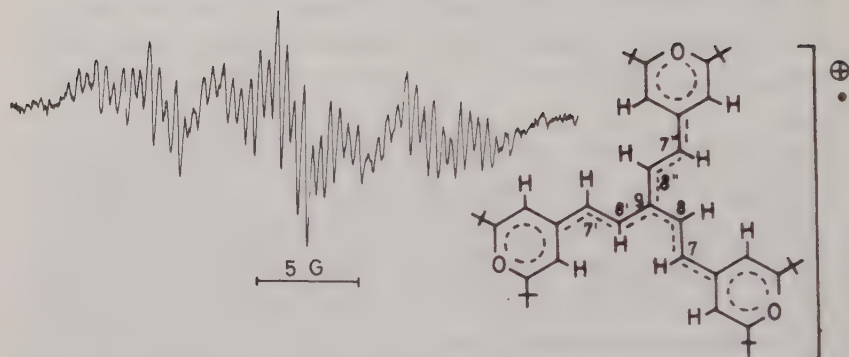


Abb. 44 ESR-Spektrum des Radikal-Kations aus dem trinuclearen Heptamethinoxonol 17.

che wie in den ESR-Spektren der Radikale 12 - 14; es ist auf die Kopplung der Ringprotonen zurückzuführen. Die entsprechende Kopplungskonstanten lassen sich ebenfalls dem Spektrum direkt entnehmen.

Danach ergeben sich die folgenden Kopplungssätze (Zum Vergleich sind die entsprechenden Werte für 13a gegenübergestellt):

<u>17</u>	<u>13a</u>	
6.9 G	(6.41 G)	(2H)
2.6 G	(2.40 G)	(2H)
0.9 G	(0.78 G)	(2H)
0.5 G	(0.46 G)	(2H)

In Übereinstimmung mit der erwarteten Symmetrieeinwirkung findet man für die Polymethinkette anstelle von zwei Sätzen mit jeweils drei äquivalenten Protonen zwei Sätze mit nur jeweils zwei äquiva-

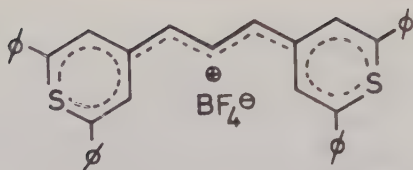
lenten Protonen. Daraus folgt, ähnlich wie im Falle von 15, eine 90°-Verdrillung eines der drei Molekülteile um die C-C-Bindung zum meso-C-Atom. Das ungepaarte Elektron hält sich dementsprechend im übrigen dinuclearen Teil des Moleküls auf. In diesem Fragment sind aber alle Protonen (abgesehen von den Methylprotonen der jeweiligen tert.-Butyl-Gruppe) chemisch und magnetisch verschieden, so daß die in den ESR-Kopplungskonstanten aufgefundenen Äquivalenzbeziehungen für die Symmetrie dieses Radikalteils nicht zutreffen. Es muß daher zusätzlich zur Änderung der Molekülgeometrie aufgrund des Jahn-Teller-Effekts eine weitere Umorientierung stattfinden, bei der für den dinuclearen Rest des Moleküls C₂-Symmetrie hergestellt wird. Dies könnte etwa durch die Rotation einer der beiden Hälften der Pentamethinkette um die C₈-C₉-Bindung um 180° erreicht werden. Die dabei entstehende Moleküleinheit wäre dann identisch mit dem Neutralradikal des dinuclearen Pentamenthinoxonols 13a. Ein Vergleich der Kopplungskonstanten von 17 und 13a (vgl. S. 96) beweist die Richtigkeit dieser Annahme.

Die Linienbreite im ESR-Spektrum von 17 ist mit $\delta H = 0.24$ G deutlich größer als die für das Radikal 13a ($\delta H = 0.14$ G). Als Ursache lassen sich die gleichen Mechanismen diskutieren wie im Falle des Radikals des trinuclearen Monomethinoxonols 15 (vgl. S. 90).

7. Neutralradikal eines Polymethinthiaoxonols

Ersetzt man in den Polymethinoxonolen (vgl. allgemeine Formel auf S. 5) die beiden Sauerstoffatome durch Schwefel, so gelangt man zur Klasse der Polymethinthiaoxonole. In einem orientierenden Vorversuch gelang es, durch elektrolytische Reduktion in Acetonitril aus dem Trimethinthiaoxonol^{+) ein Radikal zu erzeugen, dessen Stabilität mit der der Polymethinoxonol-Neutralradikale vergleichbar ist. Das ESR-Spektrum zeigt jedoch nur ein breites, nicht aufgelöstes}

+) Vergl. Formelbild auf der nächsten Seite.



Singulett. Die für die Auflösung notwendige Vereinfachung des ESR-Spektrums durch Austausch der Phenylgruppen gegen tert.-Butyl-Gruppen scheiterte nach vielen Versuchen aus den im präparativen Teil dieser Arbeit genannten Gründen.

8. Zum Problem geringer Radikalkonzentrationen

In allen Fällen, in denen die Erzeugung von Radikalen aus Polymethin-farbstoffen zu interpretierbaren ESR-Spektren führte, wurden unabhängig von der Methode der Radikalerzeugung wesentlich geringere Signalintensitäten festgestellt, als sie aufgrund der Einwaagekonzentration an Ausgangscyanin zu erwarten gewesen wären. Eine Ausnahme bilden alle untersuchten Polymethinoxonole. Hier liegt die Radikalkonzentration in vergleichbarer Größenordnung zur eingewogenen Menge an Farbstoff. Folgende Ursachen lassen sich zunächst diskutieren:

- a) Schneller Zerfall der gebildeten Radikale durch Reaktion mit Verunreinigungen (z.B. Wasserspuren) ⁺⁾ oder Lösungsmittelmolekülen,
- b) unvollständige Überführung des Farbstoffs in das Radikal,
- c) dicht beieinanderliegende Stufen für Ein- und Zweielektronen-Redoxprozesse; dadurch partielle Bildung von diamagnetischen Redoxprodukten und

⁺⁾ Von den polarographischen Untersuchungen her ist bekannt ¹⁰⁾, daß die Neutralradikale bei Anwesenheit von Wasserspuren unter formaler Addition von OH oder H zu den entsprechenden Carbinol- oder Leukobasen reagieren.

d) Gleichgewichte zwischen Radikal und diamagnetischen Spezies.

Zu a) Um die mögliche Reaktion der Radikale mit Verunreinigungen im Lösungsmittel weitgehend auszuschließen, wurden ausschließlich Uvasol-Lösungsmittel verwendet, die vorher gründlich getrocknet worden waren (vgl. S.146). Da niedrige Radikalkonzentrationen auch bei der Alkalireduktion in dem mit Na/K-Legierung bzw. aromatischen Anion-Radikalen getrockneten THF beobachtet wurden, scheiden Wasserspuren als Ursache aus. Das wichtigste Argument gegen die Annahme von Zerfallsreaktionen als Ursache der geringen Radikalkonzentrationen liefern die beobachteten Halbwertszeiten, die in den meisten Fällen bei einigen Minuten bis Stunden liegen.

Zu b) Im Falle der elektrolytischen Radikalerzeugung an der Platin-Elektrode bestand die Gefahr unvollständiger "Umsetzung" darin, daß die Leistungsfähigkeit der kleinen Arbeitselektrode für den - wenn auch sehr langsamen - Durchfluß nicht ausreichte. Durch entsprechende Gegenkontrollen mit bekannten stabilen Radikalen (etwa Nitrobenzol-Anion) konnte dieser Verdacht jedoch zerstreut werden.

Zu c) Um diese Frage für die vorliegenden Polymethinfarbstoffe mit Sicherheit zu entscheiden, wurden polarographische Untersuchungen durchgeführt (Abschnitt 10.). Dabei wurde im Falle polarographischer Reduktionen jeweils nur eine Einelektronen-stufe festgestellt.

Als Ursache der geringen Radikalkonzentrationen muß daher das Vorliegen von Gleichgewichten zwischen Radikalen und diamagnetischen Spezies angenommen werden.

8.1 Untersuchungen über Gleichgewichte und Zerfall der Radikale

Beim Vorliegen von Gleichgewichten zwischen Radikalen und diamagnetischen Spezies ist eine Temperaturabhängigkeit der Radikalkonzentration zu erwarten. In entsprechenden Experimenten mußte eine Lösung des Farbstoffs in THF durch Kontakt mit Alkalimetallen möglichst schnell und vollständig in das Radikal überführt und anschließend ohne weiteren Alkalimetall-Kontakt die Radikalkonzentration bei verschiedenen Temperaturen gemessen werden. Experimente der geschilderten Art konnten aus meßtechnischen und zeitlichen Gründen nicht mehr durchgeführt werden. Stattdessen wurde während der elektrolytischen Radikalerzeugung die Temperatur variiert und die Veränderung der ESR-Signalintensität bei hohen Modulationsamplituden registriert. Die für einige Beispiele erhaltenen Ergebnisse sind in Abb. 45 dargestellt.

Danach findet man auch für die aus Polymethinoxonolen abgeleiteten Radikale 12 und 13a eine starke Temperaturabhängigkeit der Radikalkonzentration, obwohl hier der Unterschied zwischen Einwaagekonzentration an Oxonol und Radikalkonzentration bei Raumtemperatur nicht so groß war wie bei den Polymethincyaninen.

Zwei Fälle lassen sich unterscheiden: Eine Zunahme (Abb. 45b - f) und eine Abnahme (Abb. 45a) der Radikalkonzentration bei jeweils steigender Temperatur. Die erste Feststellung gilt allerdings nur für Temperaturen bis zu einer bestimmten Höhe; nach deren Überschreitung sinkt die Radikalkonzentration wieder (Diskussion dieses Effektes s. S. 102).

Für die Art der Gleichgewichte lassen sich zwei Möglichkeiten diskutieren: Dimerisierungs- und Disproportionierungsgleichgewichte. Aus energetischen Gründen sollten die entstehenden Radikale, für die nach der Polyen-Polymethin-Systematik ein polyenähnlicher Zustand zu

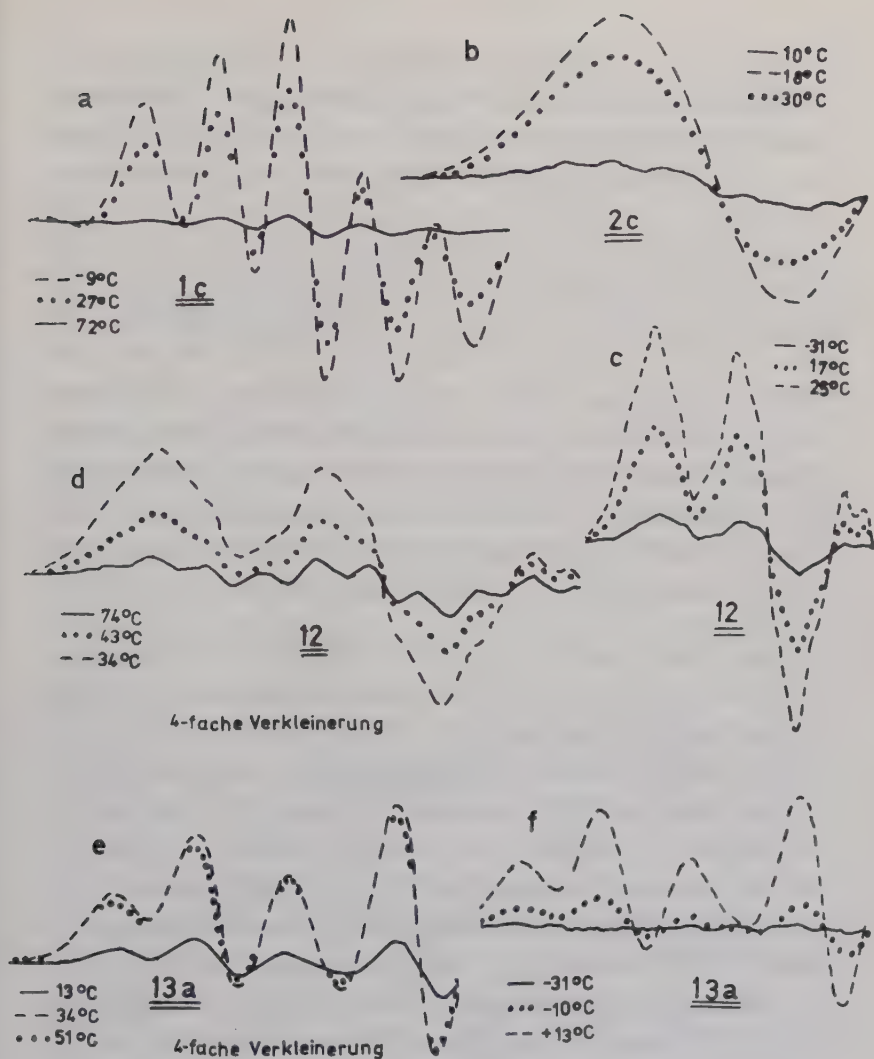


Abb. 45 Niederfeldteile der bei verschiedenen Temperaturen mit hohen Modulationsamplituden aufgenommenen ESR-Spektren: a) Neutralradikal des Indolenin-Monomethincyanins 1c; b) Neutralradikal des Indolenin-Trimethincyanins 2c; c), d) Neutralradikal des Trimethinoxonols 12; e), f) Neutralradikal des Pentamethinoxonols 13a.

erwarten ist, die Tendenz zu einer Rückkehr in den energiearmen Polymethinzustand besitzen. - Einen konkreten Hinweis liefern Reversibilitätsuntersuchungen im Falle der Radikale $\underline{1c}$ und $\underline{2c}$. Danach bilden die Lösungen der Neutralradikale bei der anschließenden elektrolytischen Oxidation (Umpolen der Elektroden) die Ausgangsverbindung quantitativ zurück. Zum gleichen Ergebnis führt die Oxidation mit Luftsauerstoff. Ähnliche Beobachtungen wurden auch bei anderen Disproportionierungsgleichgewichten gemacht ⁸⁰⁾.

Nähere Untersuchungen zur Natur des Gleichgewichtes setzen die Messung von Radikalkonzentrationen voraus. Die ESR-spektroskopische Konzentrationsbestimmung scheiterte allerdings daran, daß bei den geringen Beträgen der Konzentrationen keine reproduzierbaren Messungen durchgeführt werden konnten. Für UV/VIS-spektroskopische Konzentrationsmessungen fehlten die entsprechenden Apparaturen.

Es wurde bereits erwähnt, daß in den in Abb. 45b - f dargestellten Fällen die Signalintensitäten bei steigender Temperatur zunächst bis zu einem maximalen Wert zunehmen, um danach wieder abzusinken. In diesen Fällen ist also mit zwei gegenläufigen Temperatureffekten zu rechnen. Neben der Beeinflussung des Gleichgewichts kommt als weitere Ursache die Veränderung der Radikalzerfallszeit in Betracht, die mit steigender Temperatur stark abnimmt. Das Maximum der bei einer bestimmten Temperatur erreichbaren Radikalkonzentrationen liegt für die Radikale $\underline{2c}$, $\underline{12}$ und $\underline{13a}$ zwischen 20 und 40°C. Für die ESR-spektroskopische Untersuchung dieser Radikale werden daher gerade bei Raumtemperatur optimale Bedingungen angetroffen. Daß für das Neutralradikal des Pentamethincyanins $\underline{3c}$ in keinem Temperaturbereich ausreichende Signalintensitäten erhalten werden, liegt also einerseits an der geringen Zerfallszeit bei hohen Temperaturen, andererseits an der ungünstigen Gleichgewichtslage bei tiefen Temperaturen.

Im Falle des Radikals des Indolenin-Monomethincyanins $\underline{1c}$ wirken dagegen beide Effekte gleichsinnig. Hier werden bei Temperaturen unterhalb Raumtemperatur sowohl bezüglich der Radikalkonzentration als auch der Stabilität optimale Meßbedingungen erhalten.

Zur Untersuchung der Kinetik des Radikalzerfalls in Acetonitril wurden die Zerfallskurven aufgenommen und in einigen Fällen logarithmisch ausgewertet (Abb. 46 und 47). Danach zerfällt das Neutralradikal des Trimethincyanins $\underline{2c}$ in einer Reaktion 1. Ordnung ($k = 1.4 \cdot 10^{-2} \text{ sec}^{-1}$). Für die anderen, in diesem Kapitel untersuchten Radikale weicht die Kinetik von der einer Reaktion 1. Ordnung ab. Im Falle der beiden Radikale des Tri- und Pentamethinoxonols $\underline{12}$ und $\underline{13a}$ weisen die Zerfallskurven einen Knick auf, der auf die sekundäre Bildung einer anderen Radikalspezies hindeutet. (In Abb. 46 ist wegen der Übersichtlichkeit nur die Zerfallskurve von $\underline{13a}$ dargestellt.) Für das Radikal $\underline{13a}$ gelang es, durch Messungen gegen Ende des Radikal-

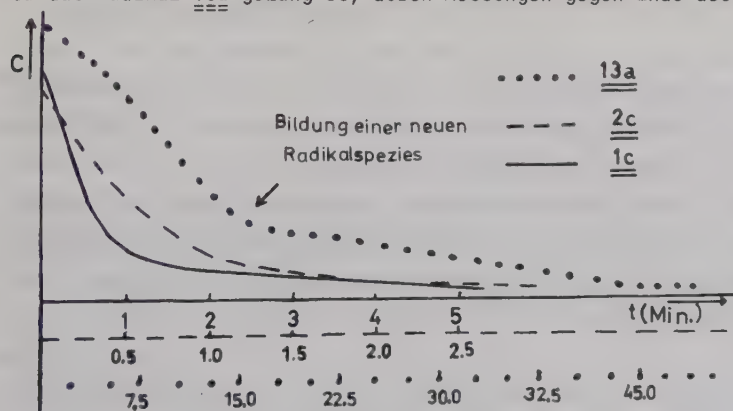


Abb. 46 Zerfallskurven der Radikale $\underline{13a}$, $\underline{2c}$ und $\underline{1c}$ nach elektrolytischer Erzeugung in Acetonitril.

zerfalls eine neu gebildete Radikalspezies nachzuweisen, deren ESR-Spektrum wegen der schlechten Qualität (geringe Signalintensität) allerdings keine Interpretation zuließ.

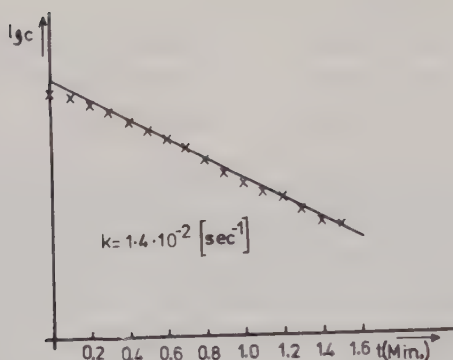
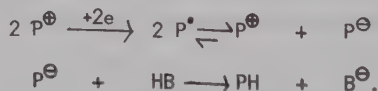


Abb. 47 Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten für den Zerfall von $\underline{\underline{2c}}$ durch logarithmische Auswertung der Zerfallskurve der Abb. 46.

Für die Radikale, die nach dem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung zerfallen, kann eine pseudomonomolekulare Reaktion mit dem im Überschuß vorhandenen Lösungsmittel angenommen werden. Nach STANIENDA¹⁰⁾ zerfallen die Neutralradikale von Polymethincyaninen bei Anwesenheit von Wasser unter formaler Addition von H oder OH. Ähnliche Reaktionen könnten auch mit dem Lösungsmittel stattfinden, indem etwa das bei Vorliegen eines Disproportionierungsgleichgewichtes gebildete, vermutlich stark basische Polymethin-Anion durch das Acetonitril protoniert wird.

Zusammenfassend ergäbe sich dann das folgende vorläufige Reaktionsschema ($P^{\oplus}$ = Polymethincyanin, HB = Lösungsmittel):



Die durch Reduktion gebildeten Radikale stehen danach in einem sich sehr schnell einstellenden Gleichgewicht mit ihren Disproportionie-

rungsprodukten. Radikalzerfall tritt in der geschilderten Weise durch Reaktion mit dem Lösungsmittel ein.

Nach den vorstehenden Erläuterungen sind Erzeugung und Nachweis von Radikalen aus Polymethinfarbstoffen entgegen den bisherigen Annahmen^{3,10)} weniger ein Problem der Radikalstabilität (vgl. Einleitung), als vielmehr der Lage von Gleichgewichten zwischen den Radikalen und diamagnetischen Spezies. Der Nachweis der Radikale wird durch gegenläufige Temperaturabhängigkeit von thermodynamischen und kinetischen Effekten, wie sie für die meisten der untersuchten Radikale gefunden wurde, erschwert. In einzelnen Fällen wird dadurch die Wahl optimaler Meßbedingungen von vornherein ausgeschlossen.

9. ¹H-NMR-Spektren des Tri- und Pentamethinoxonols

9.1 Trimethinoxonol 12

Im ¹H-NMR-Spektrum des Trimethinoxonols 12 (Abb. 48) erscheinen die Protonen der vier tert.-Butylgruppen bei 1.20 ppm. Das breite Signal bei 6.84 ppm wird den vier Ringprotonen zugeordnet, die an einem dynamischen Prozeß beteiligt sind, der bereits bei Raumtemperatur zur Äquivalenz dieser Protonen im NMR-Spektrum führt. Das Signal der Ringprotonen ist gegenüber dem entsprechenden Signal in 2.6-tert-butylsubstituierten Pyryliumsalzen deutlich zu höherem Feld verschoben (vgl. Anmerkung S. 88).

Die Protonen der Polymethinkette bilden ein AX₂-System. Das Triplett bei 8.29 ppm wird dem β-Proton, das Dublett bei 6.05 ppm den beiden α-Protonen zugeordnet. Aus der Größe der Kopplungskonstante von ³J_{H-H} = 13 Hz folgt für die Polymethinkette das Vorliegen einer all-trans-Konfiguration⁸¹⁾.

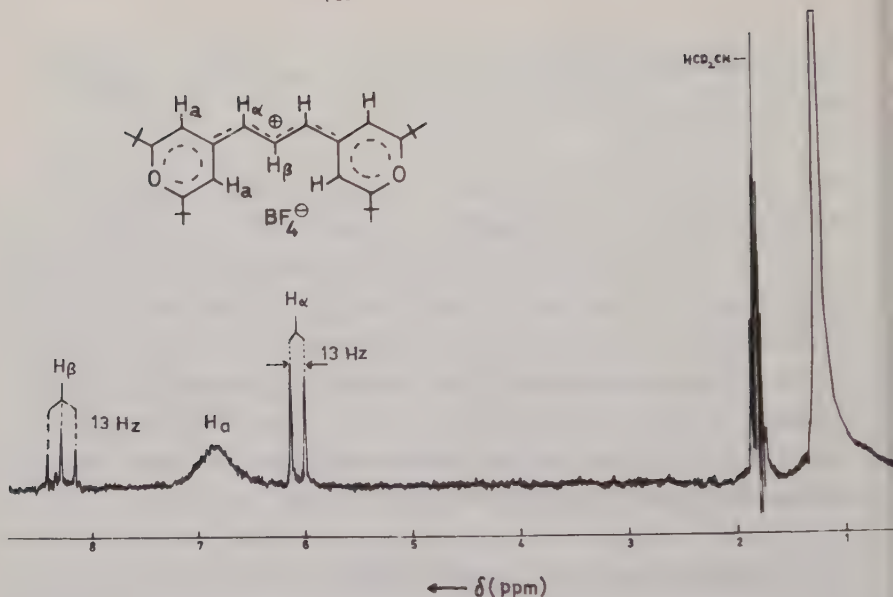


Abb. 48 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Trimethinoxonols 12 in Trideuteroacetonitril (100 MHz).

9.2 Pentamethinoxonol 13a

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Pentamethinoxonols 13a zeigt Abb. 49.

Für die Protonen der tert.-Butyl-Gruppe wird wieder Resonanz bei 1.20 ppm gefunden.

Die chemische Verschiebung der vier Ringprotonen ist mit 6.70 ppm geringfügig größer als beim Trimethinoxonol 12. Der kleineren Linienbreite dieser Linie läßt sich entnehmen, daß bei Raumtemperatur der Koaleszenzpunkt im Falle des Pentamethinoxonols schon weiter überschritten ist als beim Trimethinoxonol. Die Protonen der Pentamethinkette bilden ein A_2KX_2 -System; sie lassen sich aufgrund der

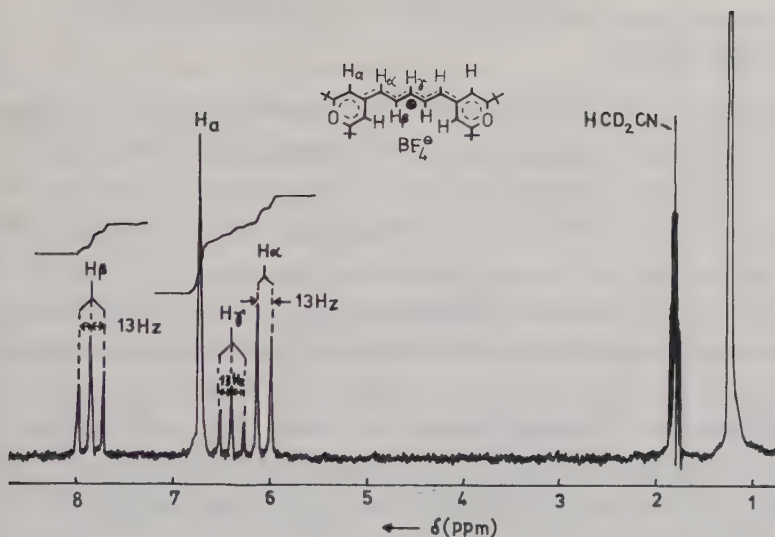


Abb. 49 ^1H -NMR-Spektrum des Pentamethinoxonols 13a in Trideuteroacetonitril (100 MHz).

Intensität und des Kopplungsmusters ihrer NMR-Linien eindeutig zuzuordnen: Die β -Protonen zeigen Resonanz bei 7.84 ppm, das γ -Proton bei 6.38 ppm und die beiden α -Protonen bei 6.04 ppm.

Für den KX_2 -Teil deutet der Dacheffekt den beginnenden Übergang zu einem Spektrum höherer Ordnung an. Die Kopplungskonstanten der vicinalen Protonen betragen alle $^3J_{\text{H-H}} = 13 \text{ Hz}$ und weisen damit all-trans-Konfiguration auch für das Pentamethinoxonol nach ⁸¹⁾.

Aus den erhaltenen Kopplungskonstanten läßt sich ein wichtiges Ergebnis ableiten, das eine Entscheidung über die Realisierung des Polymethinzustands in den untersuchten Polymethinoxonolen erlaubt.

9.3 Nachweis des Polymethinzustandes für Vertreter von Polymethinoxonolen

Nach HMO-Berechnungen von SCHEIBE⁸¹⁾ und DÄHNE²⁾ sollte beim Übergang von den Cyaninen zu den Oxonolen der Polymethinzustand in Richtung eines polyenähnlichen Zustandes verlassen werden. Dieser Schluß stützt sich in erster Linie auf die Berechnung der π -Bindungsordnungen, die im Falle der Oxonole bereits deutlich alternieren sollen. Auch die Lichtabsorption und Resonanzenergie sollte sich nach Berechnungen von DÄHNE für die Oxonole in einer für den Polyenzustand charakteristischen Weise ändern. Das entscheidende Kriterium für die Realisierung des Polymethinzustandes ist jedoch neben der Ladungsalternanz der Bindungsausgleich in der Polymethinkette, da andere Größen, wie etwa die Resonanzenergie, unmittelbar mit den π -Bindungsordnungen korrelieren.

Eine Möglichkeit zur Bestimmung der Bindungsalternanz liefert die NMR-Spektroskopie, da die vicinalen Protonenkopplungskonstanten sehr empfindlich auf geringe Unterschiede in den Bindungslängen reagieren⁸²⁾. Von SCHEIBE und Mitarbeitern⁸¹⁾ wurde für insgesamt 53 Polymethincyanine und Merocyanine folgende lineare Regression für die trans-Protonenkopplungskonstanten und den Bindungsabstand d [Å] erhalten:

$$(12) \quad {}^3J_{\text{H-H}} [\text{Hz}] = -81.85 \cdot d + 127.86.$$

Da die Kopplungskonstanten der vicinalen Protonen der Polymethinkette in beiden untersuchten Oxonolen 12 und 13a alle gleich sind (${}^3J_{\text{H-H}} = 13$ Hz), berechnet man nach (12) für alle C-C-Bindungsabstände beider Polymethinketten den gleichen Wert (1.40 Å). Im Gegensatz zu den Berechnungen von SCHEIBE und DÄHNE findet also auch in Polymethinoxonolen ein vollständiger Bindungsausgleich statt. Nach den Kriterien der Polyen-Polymethin-Systematik (vgl. Einleitung) ist damit auch in Polymethinoxonolen der Polymethinzustand realisiert.

9.4 Temperaturabhängigkeit der ^1H -NMR-Spektren

Die Äquivalenz der vier Ringprotonen in den bei Raumtemperatur aufgenommenen ^1H -NMR-Spektren des Tri- und Pentamethinoxonols 12 und 13a läßt sich durch eine schnelle Rotation der Pirylo-Endgruppen deuten. Aus der folgenden Analyse der Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren erhält man die freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G^\ddagger$ dieses dynamischen Prozesses.

In Abb. 50 ist dieser dynamische Prozeß für die Rotation einer der beiden Endgruppen am Beispiel des Trimethinoxonols dargestellt.

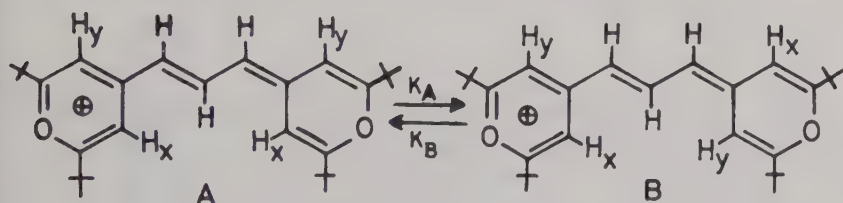


Abb. 50 Dynamischer Prozeß der Rotation einer der beiden Pirylo-Endgruppen am Beispiel des Trimethinoxonols 12.

Bei Übergängen zwischen den beiden Zuständen A und B findet jeweils eine simultane Änderung der chemischen Verschiebungen $\delta\text{H}_x \rightarrow \delta\text{H}_y$ und $\delta\text{H}_y \rightarrow \delta\text{H}_x$ der beiden Ringprotonen des rotierenden Rings statt. Legt man diesem Prozeß die Kinetik einer Reaktion 1. Ordnung zugrunde, so läßt sich die Geschwindigkeitskonstante in der EYRING-Gleichung (9) durch die reziproke Lebensdauer $\tau_A = \tau_B$ der beiden Zustände substituieren. τ_A erhält man, wenn man das bei einer bestimmten Temperatur registrierte experimentelle NMR-Spektrum mit einer Reihe theoretischer Spektren vergleicht, die für verschiedene Werte $\tau = \tau_A/2$ aufgrund der Gleichung für die Linienform des Resonanzsignals⁸³⁾ erhalten wurden (Abb. 51 und 52). Die Berechnung des theoretischen Spektrums erfolgt mit einem Rechenprogramm⁸⁴⁾, das gleichzeitig für das Plotten des

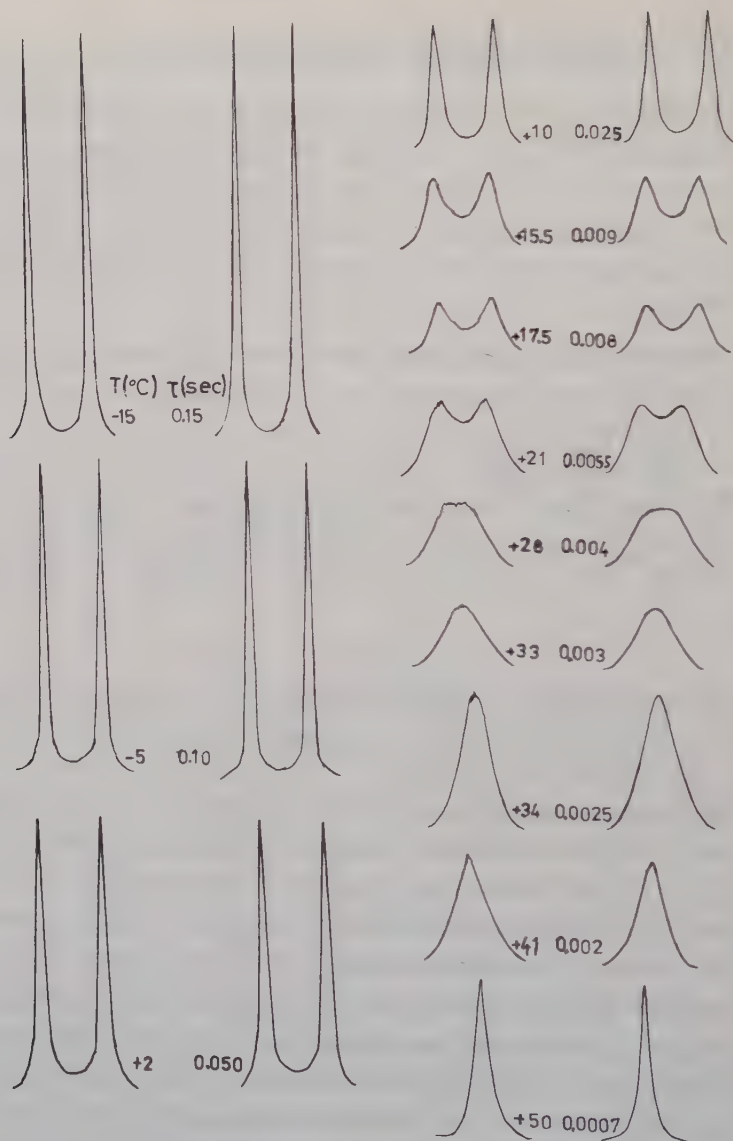


Abb. 51 Experimentelle und berechnete ^1H -NMR-Spektren der Ringprotonen im Trimethinoxonol 12 in Abhängigkeit von der Temperatur

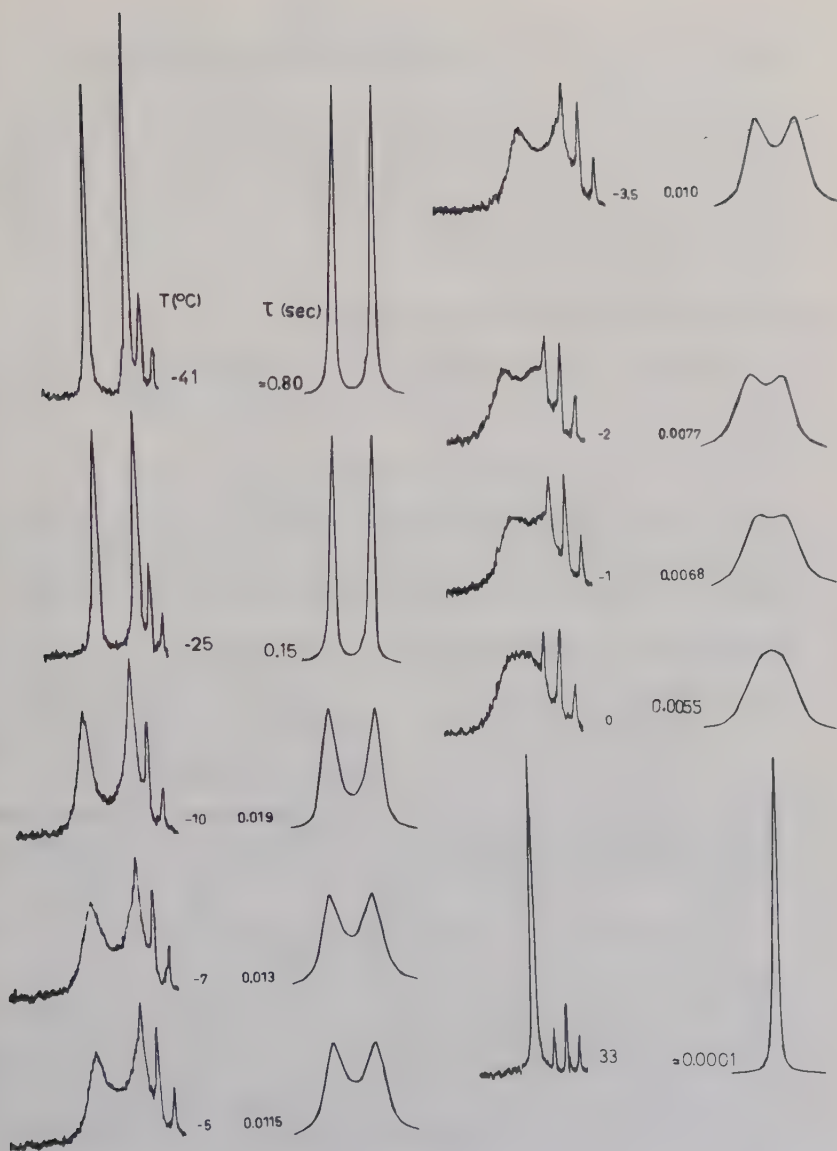


Abb. 52 Experimentelle und berechnete ^1H -NMR-Spektren der Ringprotonen im Pentamethinoxonol 13a in Abhängigkeit von der Temperatur.

Spektrums sorgt. Dieses Verfahren hat gegenüber der vielfach angewandten Methode der Bestimmung von Aktivierungsparametern aus der Koaleszenz den Vorteil, daß die so erhaltenen Parameter temperaturunabhängig sind und damit mit entsprechenden Ergebnissen für andere dynamische Prozesse verglichen werden können, während die Ergebnisse aus Koaleszenzmessungen nur einen Vergleich mit Prozessen gleicher Koaleszenztemperatur zulassen.

Aus der umgeformten EYRING-Gleichung (13)⁸⁵⁾

$$(13) \quad \lg(k/T) = 10.32 - (\Delta H^\ddagger/4.57 T) + (\Delta S^\ddagger/4.57) \quad (\text{mit } \kappa = 1)$$

und der Beziehung (14)

$$(14) \quad \Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$$

erhält man durch lineare Regressionsrechnung die in Tab. 9 aufgeführten Aktivierungsparameter der Rotation der Pyrylo-Endgruppen. Zum Vergleich sind die nach den Gleichungen (9) und (10) aus der Koaleszenz berechneten Werte gegenübergestellt.

Tabelle 9 Aktivierungsparameter aus der Temperaturabhängigkeit der ¹H-NMR-Spektren der Tri- und Pentamethinoxonole 12 und 13a (Enthalpien in Kcal/Mol, Entropien in cal/Mol Grad).

Oxonol	Ergebnisse aus Regression					Ergebnisse aus Koaleszenz		
	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta S^\ddagger$	$\Delta G^\ddagger_{298}$	$\Delta G^\ddagger_{T_c}$	Korrel. faktor	T_c	$\Delta\nu$ [Hz]	$\Delta G^\ddagger_{T_c}$
<u>12</u>	13.3	-5.8	15.0	15.1	0.985	306	57.8	15.3
<u>13a</u>	16.9	11.2	13.5	13.8	0.998	273	40.0	13.8

Nach diesen Ergebnissen nimmt die freie Aktivierungsenthalpie mit steigender Kettenlänge der Polymethinoxonole ab. Die gefundenen $\Delta G^\ddagger$ -Werte liegen in der Größenordnung der Rotationsbarrieren, wie sie für die thermisch induzierte Rotation um partielle C-C-Doppelbindungen gefunden werden⁸⁶⁾.

10. Polarographie an Cyaninfarbstoffen

Polymethincyanine sind zuerst von SHEPPARD⁸⁷⁾ und STANIENDA⁹⁾ polarographisch untersucht worden. Der größte Teil weiterer polarographischer Untersuchungen galt der Ermittlung von Elektronenaffinitäten und Ionisierungspotentialen im Zusammenhang mit der Frage der photographischen Sensibilisierung^{12, 88, 89)}. In diesen Arbeiten wird, soweit sie zugänglich sind, bisher nirgends vom Auftreten einer zweiten Stufe bei der polarographischen Reduktion von Polymethincyaninen in aprotischen Lösungsmitteln berichtet. Bei der schlechten Zugänglichkeit dieser Ergebnisse, die zum größten Teil in Spezialpublikationen der wissenschaftlichen Photographie erschienen sind (in einigen Fällen auch ohne Angabe des Lösungsmittels) konnte die Existenz einer zweiten Stufe bei den vorliegenden Cyaninfarbstoffen nicht ausgeschlossen werden, so daß eigene Untersuchungen notwendig wurden.

Dabei wurden auch erstmals polarographische Stufen für Aza- und Phospha-cyanine erhalten.

10.1 Grundlagen der Polarographie

Der Verlauf einer durch Gleichstrompolarographie erhaltenen polarographischen Stufe (Abb. 53) wird für reversible Redoxvorgänge durch die ILKOVIČ-Gleichung⁹⁰⁾

$$(15) \quad E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{I_d - I}{I}$$

(E = gemessenes Potential, $E_{1/2}$ = Halbstufenpotential, R = allg. Gaskonstante, T = abs. Temperatur, n = Wertigkeit des Redoxprozesses, F = Farady-Konstante, I_d = Diffusionsgrenzstrom, I = gemessene Stromstärke)

wiedergegeben. Hierbei sind gleiche Diffusionskoeffizienten für oxidierte und reduzierte Stufen vorausgesetzt. Aus der Lage des Wendepunktes der Kurve ergibt sich $E_{1/2}$, aus der Steigung im Wendepunkt

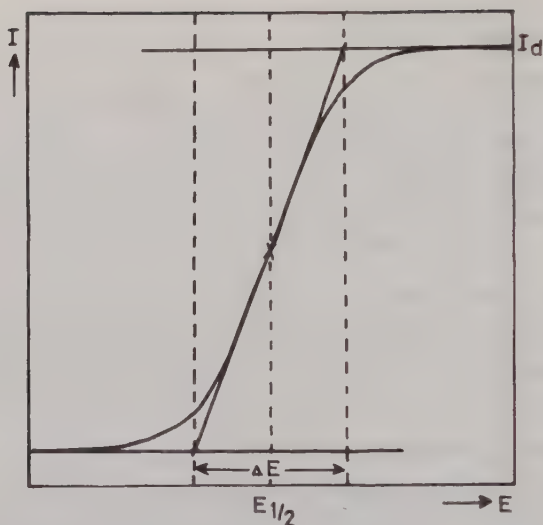


Abb. 53 Gleichstrompolarogramm

die Wertigkeit n des Redoxvorganges.

10.1.1 Reproduzierbarkeit und Reversibilität

Eine polarographische Stufe ist dann reproduzierbar ⁹¹⁾, wenn die betreffende Redoxstufe bei Messungen mit steigendem und fallendem Potential den gleichen Wert für das Halbstufenpotential $E_{1/2}$ ergibt. Dieser Nachweis liefert jedoch noch keine Kriterien für die Reversibilität des Redoxvorgangs. Der reversible Charakter einer Redoxreaktion hängt für ein gegebenes System u.a. von der Art der Elektrode und dem Solvens ab. In der Regel sind Redoxvorgänge an der Elektrode reversibel, wenn die Geschwindigkeit der Durchtrittsreaktion an der Metallelektrode größer als 10^{-2} cm/sec ist ⁹²⁾.

Kriterien der Reversibilität sind:

- a) die Symmetrie der polarographischen Kurve (notwendiges, jedoch nicht hinreichendes Kriterium) ⁹³⁾,

- b) der von den beiden Tangenten aus dem Stufenanstieg herausgeschnittene Potentialbereich ΔE muß bei 25°C 0.103 V für Einelektronen- und 0.0515 V für Zweielektronenübergänge betragen (notwendiges Kriterium) ⁹⁴⁾,
- c) die Übereinstimmung zwischen oxidierend gemessenem Halbstufenpotential der reduzierten Stufe und reduzierend gemessenem Halbstufenpotential der oxidierten Stufe (hinreichendes Kriterium).

Ist, wie in unserem Falle, jeweils nur eine Stufe des Redoxsystems in Substanz zugänglich (Stufe der Polymethinfarbstoffe), müssen mehrere Reversibilitätskriterien herangezogen werden.-Die Punktsymmetrie einer polarographischen Stufe läßt sich mit verschiedenen Methoden der Auswertung nachweisen.

In dieser Arbeit wurde auf folgende Verfahren zurückgegriffen:

- a) Aufnahme des Wechselstrompolarogramms (Eine ausgeprägte Spitze im Wechselstrompolarogramm kann in Verbindung mit dem zugehörigen Gleichstrompolarogramm als Nachweis der Symmetrie gelten.),
- b) logarithmische Auswertung der Gleichstrompolarogramme. (Beim Auftragen von $\lg \frac{I}{I_d - I}$ gegen E erhält man für symmetrische Polarogramme Geraden.)

10.1.2 Wertigkeit eines Redoxprozesses

Die genauesten Ergebnisse liefert hier die oben erwähnte logarithmische Analyse der polarographischen Kurve. Im Falle von Einelektronenübergängen ($n=1$) sollte man eine Steigung der Geraden von 0.059 V, für Zweielektronenübergänge ($n=2$) von 0.030 V pro logarithmischer Einheit erhalten ⁹²⁾. Ein weniger genaues aber rascher arbeitendes Verfahren bietet das Reversibilitätskriterium b), die sogenannte Tangentenmethode ^{92, 95)}, die in Abb. 53 dargestellt ist. Durch Anlegen

der Tangenten an den Anstieg des Reststroms und Diffusionsgrenzstroms, wird durch die Schnittpunkte mit der Geraden durch den Wendepunkt der Kurve ein Segment herausgeschnitten, dessen Abszissenabschnitt ΔE ein Maß für die Wertigkeit der Redoxstufe liefert. Für Einelektronenstufen findet man im Idealfall 0.103 V, für Zweielektronenstufen 0.0515 V.

10.2 Meßverfahren

Für alle polarographischen Reduktionen wurden zunächst die Gleichstrompolarogramme mit der tropfenden Hg-Kathode aufgenommen. Hieraus wurden neben den Halbstufenpotentialen nach der Tangentenmethode die Abszissenabschnitten ΔE ermittelt (s. Tabelle 10, S.121). Zum Vergleich wurden in einigen Fällen zusätzlich die Rapid-Polarogramme aufgenommen. Die Aufnahme der Wechselstrompolarogramme diente bei einigen Beispielen zur Kontrolle der Reversibilität.

Die Reduktion an der rotierenden Platin-Elektrode hat gegenüber der Hg-Tropf-Methode den Nachteil, daß die Elektrodenoberfläche bereits nach einmaligem Polarographieren "vergiftet" werden kann und damit für weitere Messungen unbrauchbar wird. Dies äußert sich durch das Auftreten von Strommaxima im Polarogramm. Von Polymethinfarbstoffen ist bekannt, daß sie je nach Depolarisatorkonzentration in Form von Aggregaten an der Elektrodenoberfläche adsorbiert werden⁹⁶⁾. Das Auftreten von Strommaxima wurde bei einigen der hier untersuchten Cyanine bereits bei der Reduktion mit der tropfenden Hg-Kathode beobachtet. Durch starkes Verdünnen der Lösung kann diese Erscheinung zum Verschwinden gebracht werden.

Wegen des gänzlich anderen polarographischen Verhaltens der Polymethincyanine in wässrigen Systemen⁹⁾ wurde auf peinliche Trockenheit der verwendeten Lösungsmittel geachtet. Aus Sicherheitsgründen wurde daher auch auf die übliche Verwendung einer wässrigen Bezugselektrode mit

nichtwässrigem Stromschlüssel⁹⁾ verzichtet und eine Ag/AgCl/LiCl/
CH₃CN-Bezugselektrode eingesetzt, die ein zeitlich konstantes Potential besitzt⁹⁷⁾. Als Lösungsmittel wurde für Messungen mit der Hg-Tropfelektrode DMF, für Messungen mit der rotierenden Pt-Elektrode Acetonitril verwendet. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 10 zusammengestellt. Der Schlüssel für die Ziffern der aufgeführten Substanzen findet sich in Abb. 55, S. 120.

Alle angegebenen Halbstufenpotentiale sind Mittelwerte aus 4 - 6 Messungen, die jeweils mit steigendem und fallendem Potential gefahren wurden. Die Reproduzierbarkeit lag für Gleichstrompolarographie-Messungen mit der tropfenden Hg-Elektrode bei etwa 10 mV.

Die Reversibilität wurde durch Wechselstrompolarographie, Tangentenmethode und in einigen Fällen auch durch logarithmische Analyse der Strom-Spannungskurven nachgewiesen. Die logarithmische Analyse ist in Abb. 54 an zwei Beispielen veranschaulicht.

10.3 Diskussion der Ergebnisse

Aus den nach der Tangentenmethode erhaltenen ΔE -Werten folgt für die Wertigkeit des Reduktionsprozesses $n = 1$. Im Falle der Cyanine 19 und 20b liegen die Werte zwischen denen für eine Einelektronen- und Zweielektronenstufe, so daß aufgrund der Tangentenmethode allein keine eindeutige Aussage möglich ist. Da von beiden Cyaninen keine nachweisbaren Radikale erhalten werden konnten, ist die Entscheidung dieser Frage in diesem Zusammenhang ohne Interesse. Keine verwertbaren Ergebnisse liefert auch die Analyse der zweiten Stufe im Falle der Phosphacyanine und eines Azacyanins (6). Diese Stufen treten auch nach mehrmaligem Reinigen der eingesetzten Substanzen auf, so daß Verunreinigungen als Ursache wenig wahrscheinlich sind. Die Tangentenmethode liefert Potentialabschnitte ΔE , die bei 150 mV und damit völlig außerhalb des Bereichs für Ein- und Zweielektronen-Redoxprozesse lie-

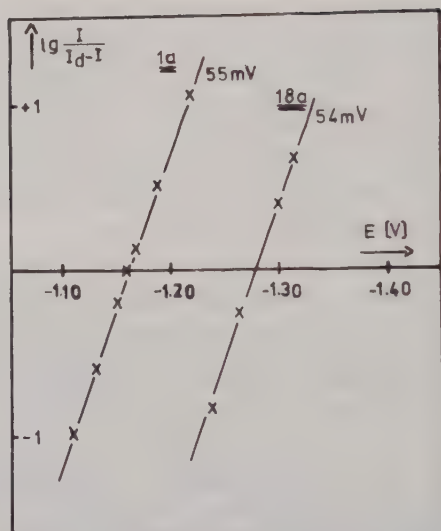


Abb. 54 Logarithmische Auswertung der Gleichstrompolarogramme von 1a und 18a.

gen. Möglicherweise handelt es sich um die Stufe einer irreversiblen Sekundärreaktion, die allerdings vom Potential der ersten Stufe in allen Fällen genügend weit entfernt liegt, so daß es zumindest mit der Methode der elektrolytischen Radikalerzeugung (kontinuierliche Steigerung des Potentials) möglich ist, die Reduktion so zu führen, daß sie selektiv beim Potential der ersten Stufe erfolgt.

Für alle polarographierten Polymethincyanine, die in der Methinkette unsubstituiert sind, wurde dagegen in Übereinstimmung mit anderen Autoren in aprotischen Lösungsmitteln nur die eine Stufe eines Ein-elektronenübergangs beobachtet. Andererseits sind dies aber gerade die Vertreter, an denen das Phänomen der geringen Radikal-Konzentrationen (vgl. Abschnitt 8.) zunächst beobachtet wurde.

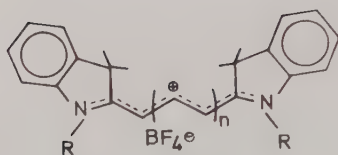
Nach diesen Ergebnissen scheidet damit die Annahme einer zweiten Reduktionsstufe in unmittelbarer Nähe zum Potential der ersten als Ursache aus (vgl. Punkt c) der Überlegungen in Abschnitt 8.).

Die polarographische Untersuchung der Oxidation von Polymethincyaninen gelang nur in zwei Fällen mit reproduzierbaren Ergebnissen. Bei allen anderen untersuchten Beispielen wurden starke "Vergiftungserscheinungen" an der Pt-Anode festgestellt, die ein reproduzierbares Arbeiten unmöglich machten. In beiden Fällen wurde nur eine Stufe der Einelektronenoxidation festgestellt.

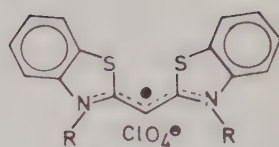
Dieses Ergebnis ist zunächst überraschend, da STANIENDA¹⁰⁰⁾ bei ähnlichen Untersuchungen an Polymethincyaninen des Benzthiazols neben dem Einelektronenübergang eine weitere Stufe bei mehr als doppelt so großem Potential beobachtete, - wird aber verständlich, wenn man sieht, daß die Oxidationspotentiale der Polymethincyanine mit abnehmender Basizität der Endgruppen¹⁰¹⁾ zu positiveren Werten verschoben werden⁹⁾.

Der Indolenin-Heterocyclus der Cyanine 1 und 2 steht aber am unteren Ende der Brooker'schen Basizitätsreihe¹⁰¹⁾, so daß besonders hohe positive Potentiale bereits für die erste Stufe der Einelektronenoxidation zu erwarten sind. Damit fallen für diese beiden Vertreter möglicherweise vorhandene zweite Stufen bereits in den Endanstieg der Polarogramme und sind daher nicht nachweisbar.

Jedenfalls sollte es bei diesen großen Potentialdifferenzen zwischen erster und zweiter Stufe keine Schwierigkeiten bereiten, beide bei der elektrolytischen Radikalerzeugung sauber zu trennen. - Damit bleibt auch für die geringen Radikalkonzentrationen der beiden oxidierten Farbstoffe nur die Annahme von Gleichgewichten als mögliche Erklärung.

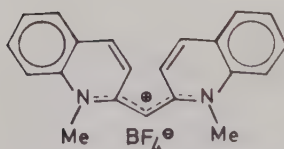


n	R=Me, Et	
0	<u>1a</u>	<u>1b</u>
1	<u>2a</u>	<u>2b</u>

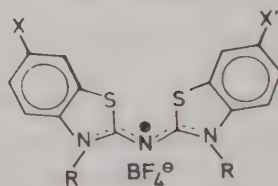


R = Me 18a

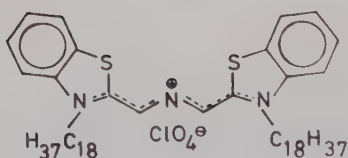
R = C₁₈H₃₇ 18b



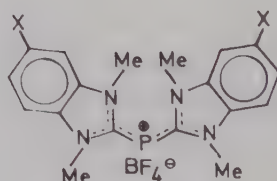
19



X	X'	R=Me, Et	
H	H	<u>20a</u>	<u>20b</u>
H	Cl	—	<u>21</u>
Cl	Cl	—	<u>22</u>

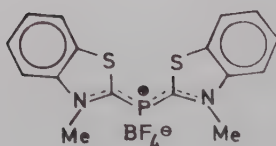


6



X = H 7

X = Cl 24



23

Abb. 55 Schlüssel für die Bezeichnung der polarographierten Polymethincyanine.

Tabelle 10 Halbstufenpotentiale in DMF (gemessen gegen Ag/AgCl/LiCl/
CH₃CN-Elektrode) und längstwellige Absorption von Poly-
methincyaninen.

Cyanin ⁺	Halbstufenpotentiale [V]				$\lambda_{\max.}$ [nm]	$\tilde{\gamma}_{\max.}$ 10 ⁻⁴ [cm ⁻¹]	ΔE [mV]
	Gleich- strom	Rapid	Wechsel- strom	Pt-Elek- trode			
<u>1a</u>	-1.15	-1.16	-1.14	-1.25 +1.59			118 118
<u>1b</u>	-1.09	-1.09	-1.07	-1.10 +1.62			110 120
<u>2a</u>	-0.88	-0.92	-0.92		545 ^{a)}	1.84	112
<u>2b</u>	-0.89	-0.91	-0.89		544 ^{a)}	1.85	100
<u>18a</u>	-1.28 ^{c)}	-1.31 ^{c)}	-1.31 ^{c)}	-1.29 ^{c)}	422 ^{b)98)}	2.37	88
<u>18b</u>	-1.29 ^{c)}	-1.34 ^{c)}	-1.30 ^{c)}		423 ^{b)99)}	2.36	108
<u>19</u>	-0.95	-1.01	-0.97		523 ^{b)98)}	1.91	80
<u>20a</u>	-1.22 ^{c)}						106
<u>20b</u>	-1.23 ^{c)}	-1.23 ^{c)}		-1.25 ^{c)}			80
<u>21</u>	-1.19 ^{c)}			-1.24 ^{c)}			104
<u>22</u>	-1.16 ^{c)}	-1.18 ^{c)}					88
<u>6</u>	-0.81 (-1.52)	-0.83 (-1.56)	-0.82 (-1.57)				122
<u>23</u>	-1.05 (-1.57)	-1.04	-1.05				108
<u>7</u>	-1.75 (-2.01)						94 146
<u>24</u>	-1.63 (-1.95)						118

a) Messungen in Acetonitril; b) Messungen in Methanol; c) stark konzen-
trationsabhängige Stufen (Bsp.: HSP von 20a bei 5·10⁻⁵ m/l = -1.22 V,
bei 1·10⁻⁴ ml = 1.19 V).

⁺) Herrn Prof. K.DIMROTH und Herrn Dr. A. KLAPPROTH danke ich herzlich
für die Überlassung von Substanzproben der Phosphacyanine 7, 23, 24,
Herrn Prof. BALLI, Basel, für die Überlassung der Azacyanine 21 und
22.

10.4 Korrelation zwischen kathodischen Halbstufenpotentialen und längstwelliger Absorptionsbande des Elektronenspektrums bei Methincyaninen

Unter der Annahme konstanter Solvatationseffekte lassen sich polarographische Halbstufenpotentiale und längstwellige Absorptionsbande des UV/VIS-Spektrums bei Polymethincyaninen linear korrelieren^{9, 89)}. Für die in der Polymethinkette unsubstituierten Cyanine 2a, 2b, 18a, 18b und 19 ist diese Korrelation in Abb. 56 dargestellt.

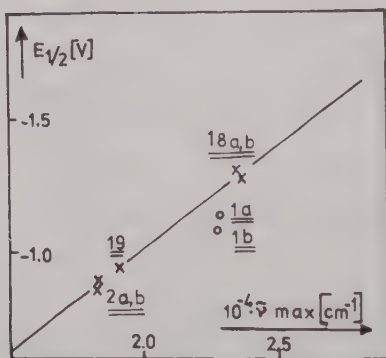


Abb. 56 Korrelation zwischen kathodischen Halbstufenpotentialen und Wellenzahlen der längstwelligsten Absorptionsbanden bei Polymethincyaninen.

Die Regressionsgerade hat die analytische Form

$$E_{1/2} = 0.5 - 0.74 \cdot 10^{-4} \tilde{\nu}.$$

Die Größe der Steigung dieser Geraden stimmt sehr gut mit dem von STANIENDA⁹⁾ für eine Reihe vinyloger Polymethincyanine mit Benzthiazol-Endgruppe erhaltenen Wert von $-0.714 \cdot 10^{-4}$ überein.

Die Meßpunkte für die Cyanine 1a und 1b fallen aus dieser Korrelation heraus. Eine mögliche Ursache liegt in der Verdrillung beider Molekül-

hälften, die für das Neutralradikal $\underline{\underline{1c}}$ ESR-spektroskopisch nachgewiesen wurde (vgl. Abschnitt 3.).

11. Zur Klassifizierung der Radikale aus Polymethinfarbstoffen

Im Gegensatz zu den Polymethinfarbstoffen, für die der Nachweis der Kriterien des Polymethinzustandes (vgl. Einleitung) insbesondere durch Röntgenstrukturanalyse ^{21, 22)} und NMR-spektroskopische Untersuchungen erbracht wurde ¹⁰²⁾, ist nach den hier durchgeführten ESR-spektroskopischen Messungen eine eindeutige Aussage über die systematische Einordnung der aus diesen Farbstoffen abgeleiteten "Polyenradikale" nicht möglich. Dies liegt daran, daß die Methode der ESR-Spektroskopie keine Angaben über die zur Klassifizierung verwendeten Kriterien (Bindungsordnungen, Ladungsalternanz) macht.

Zwei Beobachtungen bzw. Ergebnisse sollen jedoch nicht unerwähnt bleiben, da sie vielleicht Hinweise für die Verwirklichung eines der beiden Grenzzustände liefern:

In den Fällen, in denen ein Farbumschlag bei der Alkali-Reduktion beobachtet wurde, konnte eine hypsochrome Verschiebung festgestellt werden. Diese Beobachtung könnte einen Übergang vom Polymethin- zum Polyenzustand anzeigen. Für genauere Aussagen wäre allerdings die Aufnahme der UV/VIS-Spektren nötig, die jedoch aus apparativen Gründen nicht möglich war.

Ein weiterer, mehr indirekter Hinweis zur Systematik läßt sich den Spindichteberechnungen nach McLachlan entnehmen. Er führt allerdings zu den entgegengesetzten Schlußfolgerungen. Bei diesen Berechnungen wurden einmal die Resonanzintegrale aller Bindungen der Polymethinkette (außer den Bindungen in den Pyrylo-Endgruppen) gleich β_0 gesetzt, das anderemal wurde eine Alternanz (unter Berücksichtigung der Molekülsymmetrie) dieser Bindungen durch die Verwendung zweier

unterschiedlicher Resonanzintegrale ($k=0.9$ bzw. 1.0 , vgl. Butadien)²⁴⁾ eingeführt. Während die Berechnungen mit dem ersten Parametersatz zu befriedigender Übereinstimmung mit den aus Kopplungskonstanten erhaltenen Spindichten führten, wurden nach dem zweiten Verfahren starke Abweichungen erhalten. Danach sollte in den Neutralradikalen dieser Polymethinoxonole eher der Polymethinzustand (Bindungsausgleich) als der Polyzustand (Bindungsalternanz) verwirklicht sein.

Beide Ergebnisse reichen für eine systematische Einordnung der in dieser Arbeit untersuchten Radikale noch nicht aus.

12. Darstellung der Polymethincyanine mit Indolenin-Endgruppen

12.1 Darstellung der 2-Methylcycloammoniumsalze und ihrer konjugierten Basen

Bei der Synthese von Polymethincyaninen geht man in der Regel von 2-Methylcycloammoniumsalzen bzw. deren konjugierten Basen aus. In der Cyaninchemie ist praktisch ausschließlich das 1.2.3.3-Tetramethyl-indolinium-salz 23b (vgl. Tabelle 11) und die entsprechende Methylenbase 23a (die sog. Fischer-Base) eingesetzt worden¹⁰³⁾. Deshalb mußten die für die hier durchgeführten Cyaninsynthesen benötigten und in Tabelle 11 zusammengestellten Indolinium-Derivate 24 bis 27 zum größten Teil erstmals dargestellt werden.

Das 1-Äthyl-2.3.3-trimethyl-indolinium-tetrafluoroborat 24b läßt sich ähnlich wie das entsprechende 1-Methyl-Derivat 23b synthetisieren¹⁰³⁾. Nach dem im Reaktionsschema angegebenen Weg wird das Phenylhydrazin 28 im Sinne einer Fischer'schen Indolsynthese in das 2.3.3-Trimethyl-Indolenin 30 umgewandelt.

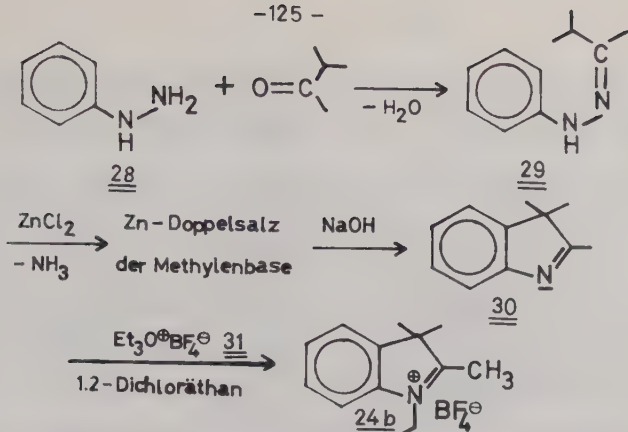
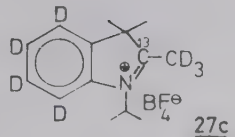
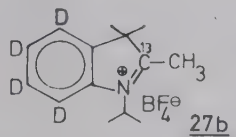
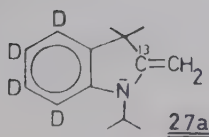
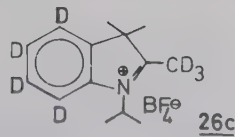
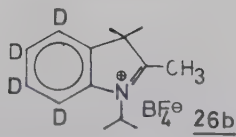
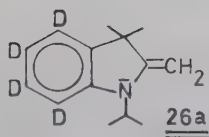
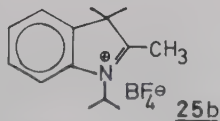
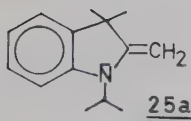
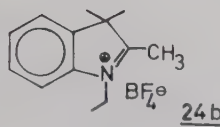
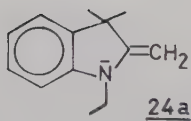
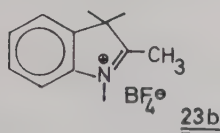
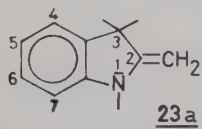


Tabelle 11 In dieser Arbeit bei Cyaninsynthesen eingesetzte Derivate des Indolins.



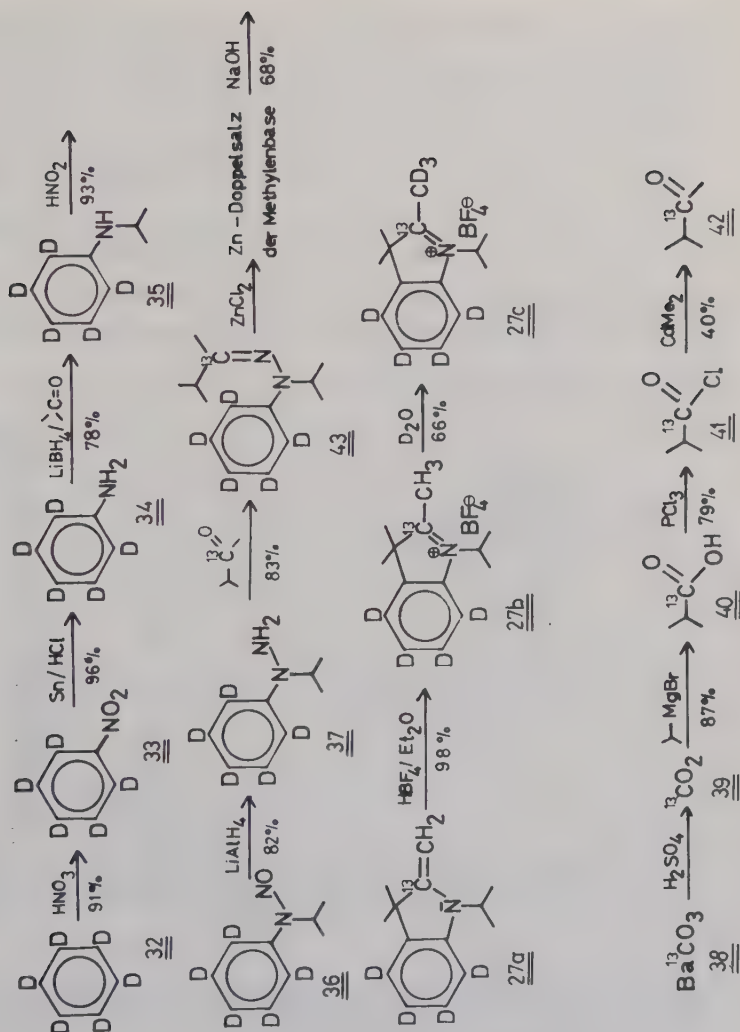
Aus 30 erhält man durch Alkylierung mit Triäthylxoniumtetrafluoroborat 31 nach REICHARDT ¹⁰³⁾ das 1-Äthyl-indoliniumsalz 24b ¹⁰⁴⁾.

Aus dem 2.3.3-Trimethyl-indolenin 30 sind aber die entsprechenden 1-i-Propyl-indoliniumsalze 25 - 27 nicht zugänglich. Die i-Propylgruppe muß vor der Indoleninbildung eingeführt werden. Der zur Synthese der Indolin-Derivate 25 - 27 eingeschlagene Weg wird am Beispiel der Darstellung der deuterierten und ¹³C-markierten Verbindungen 27 aufgezeigt (Schema S.127).

Wegen der großen Nachweisempfindlichkeit des ESR-Verfahrens müssen die Reaktionsbedingungen so gewählt sein, daß kein H-D-Austausch eintreten kann. Daher wurde Hexadeuterobenzol 32 (Deuterierungsgrad mind. 99 %) ohne Zusatz von konz. H₂SO₄ mit einem Salpetersäure/rauchende Salpetersäure-Gemisch nitriert ¹⁰⁵⁾. Die anschließende Reduktion mit Sn/HCl führte zu [2.3.4.5.6-D₅] Anilin 34, dessen Deuterierungsgrad nach IR- und massenspektrometrischer Kontrolle ¹⁰⁵⁾ unverändert war. Durch reduktive Alkylierung ¹⁰⁶⁾ von 34 gewinnt man N-i-propyl-[D₅]-Anilin ⁺⁾³⁵ in hoher Reinheit, das durch Nitrosierung ¹⁰⁷⁾ und nachfolgende Reduktion mit LiAlH₄ ¹⁰⁸⁾ in α-N-i-propyl-[D₅] phenylhydrazin 37 umgewandelt wird. Dessen Deuterierungsgrad ist unverändert. 37 wird durch Hydrazonbildung und Cyclisierung in die Methylenbase 27a überführt. Durch Behandeln mit ätherischer Tetrafluoroborsäure erhält man das 2-Methylcycloammoniumsalz 27b. Die Deuterierung der aciden 2-Methylgruppe ⁺⁺⁾ von 27b gelingt glatt durch dreimaliges Umkristallisieren aus Deuteriumoxid.

^{+) Im folgenden wird die Abkürzung [D₅] bzw. [D₄] zur Bezeichnung der in den Phenylkernen perdeuterierten Substanzen benutzt.}

^{++) Methode der Deuterierung, Dr. W. GRAHN und Prof. C. REICHARDT, private Mitteilung.}



Das zur Synthese der ^{13}C -markierten Indolinderivate 27b - c benötigte ^{13}C -markierte Methyl-i-propylketon 42 wird auf dem im Schema mit aufgeführten Darstellungsweg hergestellt. Man geht von ^{13}C -angereichertem Bariumcarbonat 38 (Anreicherungsgrad 11.5 %) aus. Aus 38

wird mit konz. Schwefelsäure $^{13}\text{CO}_2$ 39 freigesetzt, das unmittelbar darauf mit einer Grignard-Lösung des i-Propylmagnesiumbromids zur ^{13}C -angereicherten α -Methylpropionsäure 40 umgesetzt wird. 40 wird mit Phosphortrichlorid in das entsprechende Säurechlorid 41 überführt. Die im Vergleich zur i-Propyl-Gruppe sterisch anspruchslosere Methylgruppe wird am Schluß durch Methylierung mit Dimethylcadmium (aus Cadmiumdichlorid und Methylmagnesiumbromid) eingeführt. Die Alkylierung des Carbonsäurechlorids 41 wird in Diäthyläther durchgeführt, da das sonst übliche Lösungsmittel Benzol ¹⁰⁹⁾ mit dem Methyl-i-propylketon 42 ein Azeotrop bildet.

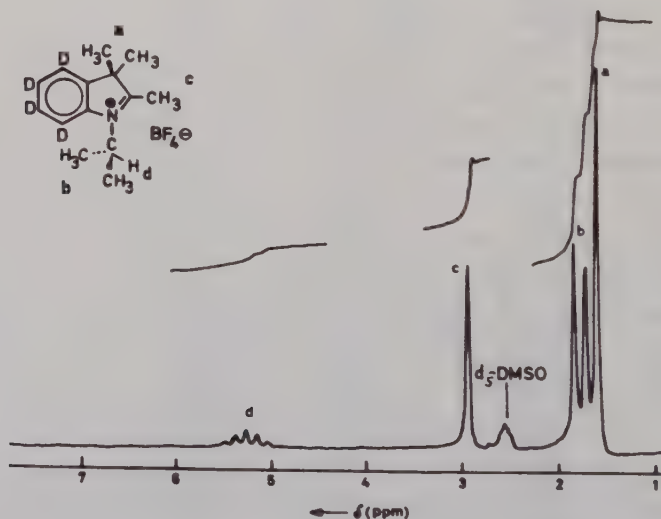


Abb. 57 ^1H -NMR-Spektrum des 1-i-Propyl-2.3.3-trimethylindoliniumsalzes 26b in d_6 -DMSO (60 MHz).

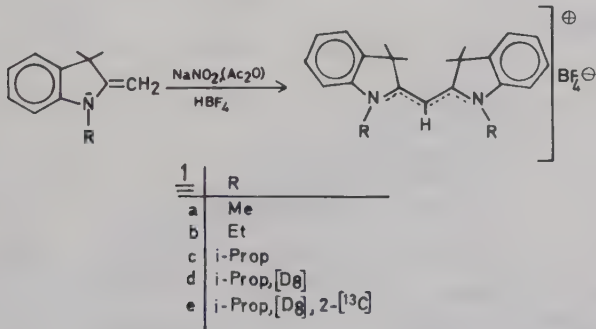
Für den Konstitutionsnachweis der gebildeten 2-Methyl-cycloammoniumsalze 25 bis 27 ist als Beispiel das ^1H -NMR-Spektrum von 26b abgebildet (Abb. 57). Das Singulett bei 1.6 ppm wird den Protonen der ge-

minalen Dimethylgruppen zugeordnet. Das Singulett bei 2.9 ppm kommt aufgrund seiner Lage und Intensität den Protonen der 2-Methylgruppe zu.⁴⁾ Die Protonen der i-Propyl-Gruppe sind am Dublett bei 1.8 ppm und dem Septett bei 5.3 ppm zu erkennen.

12.2 Darstellung der Cyaninfarbstoffe

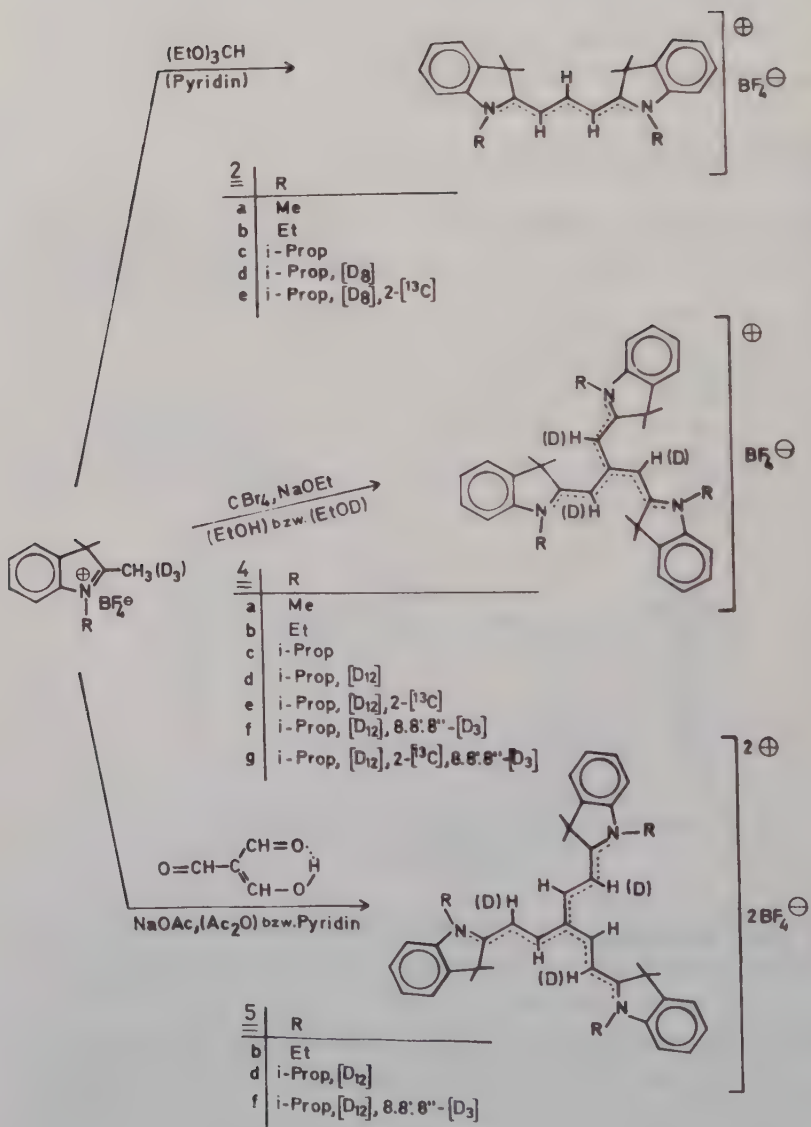
Von den im Reaktionsschema (S.129) aufgeführten Monomethincyaninen des Indolenins ist der Vertreter mit N-Methyl-Gruppen 1a bekannt.

Die Darstellung erfolgte nach zwei verschiedenen Varianten der "Nitrit-Methode"¹¹¹⁾: Einmal nach einem zweistufigen Verfahren von KUHN und WINTERSTEIN¹¹²⁾, zum anderen nach dem Eintopfverfahren einer Patentvorschrift¹¹³⁾. Mit Ausnahme des Cyanins 1a wurden alle anderen im Schema aufgeführten Vertreter in dieser Arbeit nach dem zweiten Verfahren in guten Ausbeuten dargestellt.



Die Trimethincyanine 2a und 2b werden nach der im Schema S. 130 dargestellten Synthese aus den 2-Methylcycloammoniumsalzen 23b und 24b und Orthoameisensäuretriäthylester erhalten. Dabei ist Pyridin¹¹⁴⁾ als Lösungsmittel dem Acetanhydrid¹¹⁵⁾ vorzuziehen. Nach dem gleichen Verfahren wurden auch erstmals die N-i-propyl-substituierten Cyanine 2c

⁴⁾ Vgl. hierzu ¹¹⁰⁾.



bis 2e in guten Ausbeuten dargestellt.

Von den trinuclearen [1.1.1] Tetramethincyaninen 4 (vgl. Schema S. 130) ist der Vertreter mit N-Methyl-indolenin-Endgruppen 4a durch die Synthese von REICHARDT und MORMANN²³⁾ zugänglich geworden. 4a entsteht durch Erhitzen einer Lösung des Quartärsalzes 23b mit Tetrabromkohlenstoff im Molverhältnis 3 : 1 in Äthanol, wobei Natriumäthanolat als Hilfsbase fungiert. Nach der gleichen Vorschrift lassen sich alle anderen im Schema S.130 aufgeführten Vertreter 4b bis 4g erstmals darstellen. Während 4b in hoher Reinheit anfällt, lassen sich die Tetramethincyanine mit N-i-propyl-indolenin-Endgruppen auch nach verschiedenen Reinigungsoperationen nicht analysenrein gewinnen.

Die Konstitution dieser Farbstoffe ist jedoch durch ihr UV/VIS-Spektrum (vgl. die Daten im experimentellen Teil) und nicht zuletzt durch das ESR-Spektrum ihrer Neutralradikale gesichert. Wegen des primär ESR-spektroskopischen Interesses an diesen Cyaninfarbstoffen wurde auf weitere Reinigungsprozeduren verzichtet.

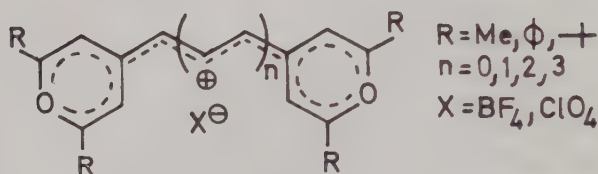
Die Synthese der in 8.8'.8''-Stellung trideuterierten Cyanine 4f und 4g wurde wegen der Gefahr des H-D-Austauschs in EtOD als Lösungsmittel durchgeführt.

Von den trinuclearen [2.2.2] Heptamethincyaninen 5 ist der Vertreter mit N-Methyl-indolenin-Endgruppen ebenfalls von REICHARDT und MORMANN²³⁾ dargestellt worden. Nach der gleichen Vorschrift wurden die Farbstoffe 5b bis 5d erhalten. Wegen der Gefahr des H-D-Austauschs (Spuren von Essigsäure in Acetanhydrid, acides Proton des Triformylmethans) wurde bei der Darstellung von 5d Pyridin als Lösungsmittel eingesetzt.

Auch hier fallen die Cyanine mit N-i-Propyl-indolenin-Endgruppen nur als amorphe Substanzen an. Als Konstitutionsbeweis diesen UV/VIS-Spektren, Elementaranalysen sowie die ESR-Spektren der abgeleiteten Radikale.

13. Darstellung der Polymethinoxonole

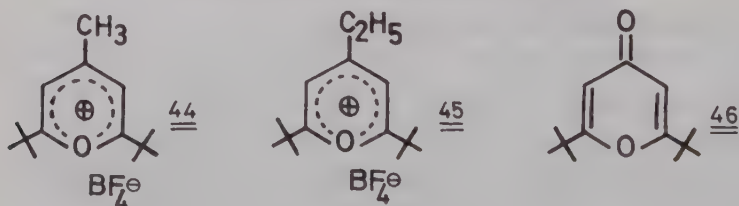
Die Synthese symmetrischer Polymethinoxonole mit 4.4'-verknüpften



Pyrylo-Endgruppen war aus den in Abschnitt 6. angegebenen Gründen erforderlich. Von den Vertretern mit 2.6-di-tert-butyl-substituierten Pyrylo-Endgruppen ist bisher nur ein Farbstoff, das Bis-(2.6-di-tert-butyl-pyran-4-yl)-trimethinium-perchlorat (R-tert-Butyl, $n = 1$, $X = \text{ClO}_4$) bekannt geworden ¹¹⁶⁾.

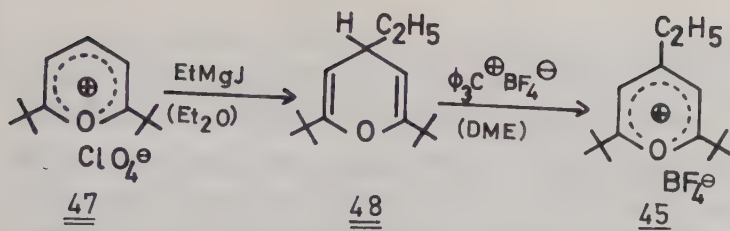
13.1 Darstellung der Ausgangsverbindungen

Die für die folgenden Synthesen der Polymethinoxonole 9, 12 - 17 benötigten Ausgangsverbindungen sind das 2.6-Di-tert-butyl-4-methyl-pyrylium-tetrafluorborat 44 ¹¹⁷⁾, das entsprechende 4-Äthyl-Derivat 45, sowie das 2.6-Di-tert-butyl-4H-pyran-4-on 46 ¹¹⁸⁾.

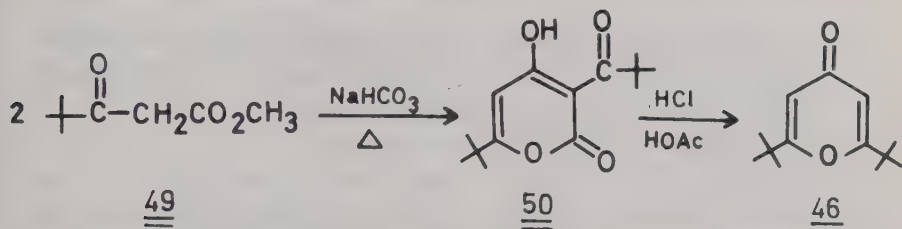


45 erhält man in guter Ausbeute durch die Umsetzung von 2.6-Di-tert-butyl-pyrylium-perchlorat 47 ¹¹⁹⁾⁺⁾ mit Äthylmagnesiumjodid und nachfolgende Hydridabspaltung mit Triphenylmethyl-tetrafluorborat ¹²⁰⁾.

+) Herrn Dipl.-Chem. E.KRUMBHOLZ danke ich für die Überlassung einer Substanzprobe von 47.



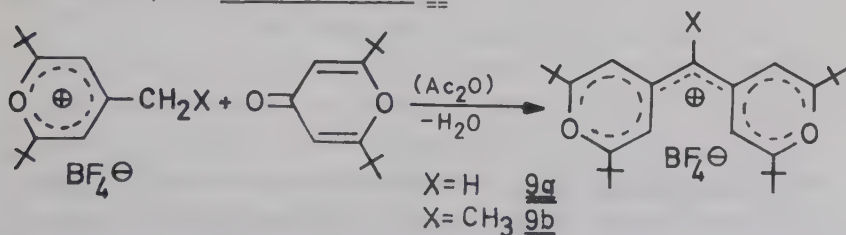
Das γ -Pyron 46 wurde nach einer bisher nicht publizierten Arbeitsvorschrift von REYNOLDS und VAN ALLEN¹¹⁸⁾ nach der zweistufigen Reaktion des folgenden Formelschemas dargestellt:



2 Mol Methyl-pivaloylacetat 49 werden in Gegenwart geringer Mengen Natriumbicarbonat zu 1 Mol 3-Pivaloyl-4-hydroxy-6-tert-butyl-2H-pyran-2-on 50 zyklisiert. Die anschließende Umlagerung zum γ -Pyron 46 erfolgt mit einem Salzsäure/Essigsäure-Gemisch. Durch die Optimierung des Verfahrens konnte die Ausbeute verdoppelt werden.

13.2 Darstellung der dinuclearen Polymethinoxonole

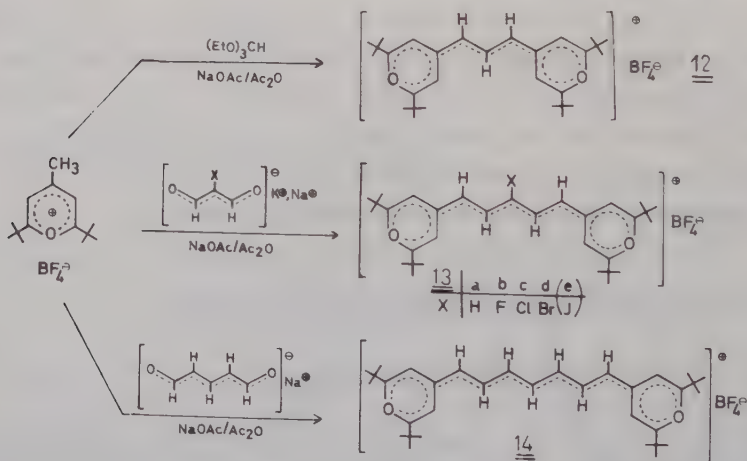
Beim Versuch, das Monomethinoxonol 9a



entsprechend der Vorschrift für die 2.6.2'.6'-tetraphenyl-substituierte Verbindung¹¹⁶⁾ durch Kondensation von 44 und 46 darzustellen, wurde eine blaue Lösung erhalten. Das UV/VIS-Spektrum der zur Trockne ein-

gedampften Reaktionslösung zeigte neben einer starken Absorption bei 605 nm eine wesentlich schwächere bei 477 nm, die auf das Vorliegen von 9a im Reaktionsgemisch hindeutet. Die Herkunft der langwelligen Bande konnte nicht geklärt werden. Bei den gegebenen Mengenverhältnissen schien der Versuch einer Isolierung von 9a wenig aussichtsreich. Geringe, aber für die ESR-spektroskopischen Untersuchungen ausreichende Mengen, wurden als Nebenprodukt bei der Darstellung des trinuclearen Monomethinoxonols 15 (s. S. 138) erhalten.

Das meso-methyl-substituierte Monomethinoxonol 9b läßt sich dagegen entsprechend dem 2.6.2'.6'-Tetraphenyl-Derivat 116) durch die Kondensation äquimolarer Mengen 45 und 46 erhalten.



Das Trimethinoxonol 12 ist in der Literatur beschrieben ¹¹⁶⁾. Seine Darstellung erfolgt dort allerdings in einem zweistufigen, etwas umständlichen Verfahren. Die gleiche Verbindung läßt sich sehr leicht nach der König'schen Orthoameisenestermethode ¹²¹⁾ darstellen, wenn man als Hilfsbase katalytische Mengen Natrium-Acetat hinzufügt ¹²²⁾.

Der Farbstoff ist in Lösung sehr temperaturempfindlich (Beginnende Zersetzung einer Lösung in Acetonitril bei 40 - 50°C).

Ähnliche Temperaturempfindlichkeit zeigt das Pentamethinoxonol 13a in Lösung. Für die Darstellung ergeben sich daher zwei Alternativen: kurze Reaktionszeiten bei hohen Temperaturen, oder längere Reaktionszeiten bei niedrigeren Temperaturen und mit reaktiven Reaktionspartnern. Nach dem ersten Verfahren war es RIESTER¹²³⁾ gelungen bei Reaktionszeiten von nur 5 Minuten aus einem 2.6-Diphenyl-4-methyl-pyrylium-salz und dem Hydrochlorid des Dianilids des Malondialdehyds durch Refluxieren in Ac_2O das entsprechende 4.4'-verknüpfte Pentamethinoxonol darzustellen. Beim Versuch dieses Verfahren auf die Darstellung von 13a zu übertragen, wurden immer nur Zersetzungsprodukte erhalten. Daher wurde nach Methoden gesucht, die eine Reaktion unter schonenderen Bedingungen ermöglichen. Hierbei erwiesen sich die Alkalisalze des Malondialdehyds^{124) +)} als sehr reaktive Reaktionspartner, die bereits bei Raumtemperatur in einer zweifachen aldolartigen Kondensation zum Pentamethinoxonol 13a reagieren. Als Hilfsbase fungiert Natrium-Acetat in katalytischen Mengen.

Von den γ -halogen-substituierten Pentamethinoxonolen mit Pyrylo-Endgruppen ist bisher erst ein Vertreter bekannt geworden. Entsprechend zur Darstellung des unsubstituierten Grundkörpers (vgl. oben) hatte O.RIESTER¹²³⁾ durch Umsetzung mit dem Dianilid des Brom-malondialdehyds das entsprechende γ -Brom-Pentamethinoxonol erhalten. Durch die Verwendung von Alkalisalzen halogen-substituierter Malondialdehyde^{+))} als Kondensationsmittel konnten unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie bei der Synthese von 13a alle vier γ -Halogen-Pentamethinoxonole 13b - 13e dargestellt werden.

+) Herrn Prof. C. REICHARDT, Herrn Dr. K. HALBRITTER und Herrn Dr. W. GRAHN, Marburg danke ich herzlich für die Überlassung der Alkalisalze der Malondialdehyde, Herrn Dr. W. GRAHN für wertvolle Hinweise und Diskussionen in diesem Zusammenhang.

Während die Farbstoffe 13b - 13d dabei in 50 %iger Ausbeute und hoher Reinheit anfallen, wird bei der Synthese von 13e kein einheitliches Produkt erhalten. Die fraktionierte Kristallisation liefert Fraktionen mit unterschiedlichen Analysenergebnissen, die auf das Vorliegen eines Gemisches von 13a und 13e hinweisen. Die um 2 nm gegenüber 13a hypsochrom verschobene Absorptionsbande (siehe unten) im UV/VIS-Spektrum des Reaktionsprodukts deutet allerdings auf die überwiegende Bildung von 13e hin. Eine ähnliche Verschiebung gegenüber dem γ -unsubstituierten Farbstoff ($\Delta\lambda = 3$ nm) wurde im Falle des γ -Jod-bis-[1.3.3-Trimethyl-indolin-(2)]-pentamethincyanin-tetrafluoroborats beobachtet¹²⁵⁾. Der leichte Austausch des Jod-Substituenten gegen Wasserstoff wurde auch bei γ -jod-substituierten Pentamethincyaninen festgestellt^{125, 126)}.

Bei der elektrolytischen Reduktion in CH_3CN wird der Jod-Substituent in 13e quantitativ abgespalten unter Bildung des Neutralradikals von 13a (siehe Kapitel 6.1.2.2).

Die Konstitution der dargestellten Pentamethinoxonole wird durch UV/VIS-Daten, ESR-Spektren der Neutralradikale, C-H-Analysen, sowie im Falle von 13a durch das ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 49) nachgewiesen.

Für die Konfiguration von 13a weist die Größe der Protonenkopplungskonstanten im ^1H -NMR-Spektrum eine all-trans-Anordnung der Polymethinkette nach (vgl. S. 107). In Analogie zum Ergebnis von Konfigurationsuntersuchungen an γ -fluor- und γ -jod-substituierten Pentamethincyaninen¹²⁵⁾ kann für die vorliegenden γ -Halogen-Pentamethinoxonole ebenfalls eine trans-Konfiguration der Polymethinkette erwartet werden.

Von dem Versuch zur Darstellung eines Heptamethinoxonols berichtet O. RIESTER¹²³⁾. Allerdings wurde kein Konstitutionsbeweis erbracht, so daß die Bildung dieses Farbstoffs nur vermutet wird.

Durch basenkatalysierte zweifache aldolartige Kondensation des Pyrylium-Salzes 44 mit dem Kaliumsalz des Glutacondialdehyds ^{+) bei Raumtemperatur entsteht 14, das sich durch das ESR-Spektrum seines Neutralradikals eindeutig nachweisen läßt. Die Isolierung der analysenreinen Substanz war nicht möglich. Weitere Versuche zur Reinigung des Farbstoffs wurden wegen des im Rahmen dieser Arbeit primären Interesses an den Radikalen nicht unternommen.}

13.3 UV/VIS-Spektren der γ -halogensubstituierten Pentamethinoxonole 13b - 13e

Wie die in Tab. 12 zusammengestellten längstwelligen Absorptionsmaxima der Pentamethinoxonole 13a - 13e zeigen, kann Halogensubstitu-

Tabelle 12 Längstwellige Absorptionsmaxima und Extinktionskoeffizienten der Pentamethinoxonole 13a - 13e in Acetonitril.

Verbindung	$\lambda_{\max}$ [nm]	$\lg \epsilon$	$\Delta \lambda^a)$ [nm]
<u>13a</u>	698	5.13	
<u>13b</u>	716	5.15	18
<u>13c</u>	700	5.45	2
<u>13d</u>	696	5.03	-2
<u>13e</u>	696		-2

$$^a) \Delta \lambda = \lambda - \lambda(\underline{13a})$$

tion in γ -Stellung der Polymethinkette je nach Substituent zu hypsochromer bzw. bathochromer Verschiebung gegenüber der unsubstituierten Verbindung 13a führen. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen an Penta-

^{+) Herrn Prof. C. REICHARDT und Herrn Dr. W. GRAHN danke ich für die Überlassung einer Substanzprobe.}

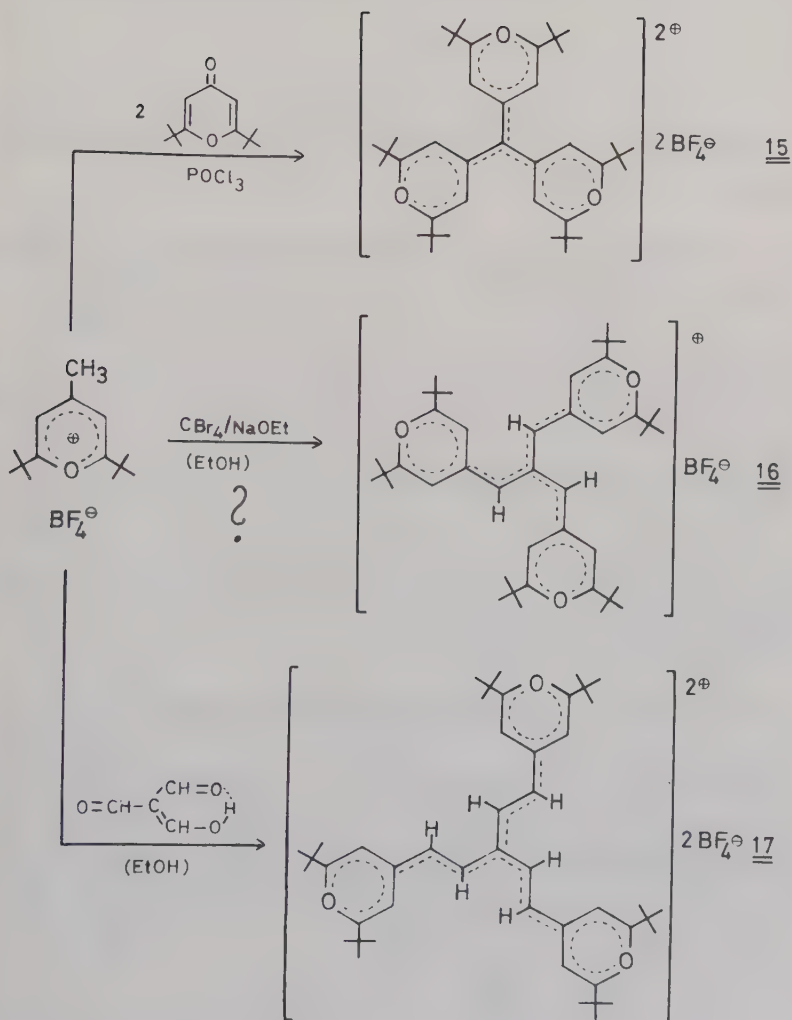
methincyaninen¹²⁶⁾ findet man bei der Fluorsubstitution eine bathochrome Verschiebung der längstwelligen Absorptionsbande, die mit $\Delta\lambda = 18 \text{ nm}$ auch in der gleichen Größenordnung wie bei den Pentamethincyaninen liegt und dort auf den +M-Effekt des Fluorsubstituenten zurückgeführt wird¹²⁶⁾. (Destabilisierung des HOMO mit Bauch am Ort der Substitution).

Abweichend von Ergebnissen an δ -chlorsubstituierten Pentamethincyaninen¹²⁷⁾, findet man auch beim Übergang von 13a zu 13c eine bathochrome Verschiebung von λ_{max} , die hier allerdings mit $\Delta\lambda_{\text{max}} = 2 \text{ nm}$ nur gering ist. Danach wird deutlich, daß es sich bei dem Einfluß der Halogensubstitution auf die Lage der längstwelligen Absorptionsbande im UV/VIS-Spektrum um einen komplexeren Effekt handelt, der sich in einigen Fällen durchaus einer Deutung nach dem stark vereinfachenden Modell der Unterscheidung von mesomerer und induktiver Wirkung eines Substituenten entziehen kann. - Brom- und Jod-Substitution verschieben λ_{max} jeweils um 2 nm nach niedrigeren Werten.

13.4 Trinucleare Polymethinoxonole

Ersetzt man in den dinuclearen Polymethinoxonolen das H-Atom der meso-Methin-Gruppe durch einen dritten Polymethinzweig, so gelangt man zu trinuclearen Polymethinoxonolen (vgl. Formelschema S. 139). Nach diesem Aufbauprinzip erhielten VAN ALLEN und REYNOLDS¹²⁸⁾ ein trinucleares Monomethinoxonol durch die Umsetzung von 2.6-Di-phenyl-4-methyl-pyrylium-perchlorat und 2.6-Diphenyl-4H-pyran-4-on im Molverhältnis 1 : 2 mit POCl_3 . Nach einem entsprechenden Verfahren wurde in der vorliegenden Arbeit der tert-butyl-substituierte-Farbstoff 15 aus 44 und 46 dargestellt.

Kationische trinucleare Tetramethinoxonole sind im Gegensatz zu den Polymethincyaninen bisher nicht bekannt geworden. In Analogie zur Darstellung in der Cyaninreihe²³⁾ wurde die Umsetzung von 44 mit Tetra-bromkohlenstoff und Na-Äthylat als Hilfsbase versucht. Dabei wird in



Übereinstimmung mit Beobachtungen in der Cyaninreihe¹²⁹⁾ dem Dünnschichtchromatogramm zufolge ein Gemisch verschiedener Farbstoffe erhalten, die nicht voneinander getrennt werden konnten.

(Beim Versuch, das Gemisch auf einer Kieselgel-Platte mit Essigester als Fließmittel im präparativen Maßstab zu trennen, trat teilweise Zersetzung zu einem braunen Produkt ein.)

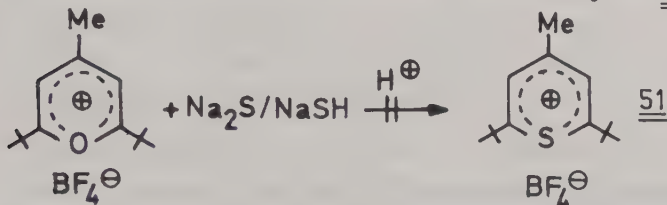
Das UV/VIS-Spektrum in CH_3CN zeigt Absorptionsbanden bei 599 und 508 nm, von denen die erste in dem Bereich liegt, der aufgrund der Absorption des entsprechenden dinuclearen Trimethinoxonols 12 ($\lambda_{\text{max}} = 596 \text{ nm}$) für das trinucleare Tetramethinoxonol 16 erwartet werden kann. (Vgl. hierzu die entsprechenden Werte der Cyanine 2 und 4 im experimentellen Teil).

Einen wichtigen Hinweis für die mögliche Bildung von 16 liefert jedoch das ESR-Spektrum, das bei der elektrolytischen Reduktion in CH_3CN erhalten wird und eindeutig das Vorliegen von drei äquivalenten Protonen nachweist, wie sie nur in einem Molekül mit C_3 -Symmetrie (trinucleares Tetramethinoxonol ?) auftreten können.

In der Reihe der trinuclearen [2.2.2] Heptamethinoxonole ist die Synthese eines Vertreters mit 2.6-di-methyl-substituierten Pirylo-Endgruppen beschrieben⁵¹⁾. Sie gelang durch die Kondensation von 3 Mol 2.4.6-Tri-methyl-pyrylium-tetrafluoroborat mit 1 Mol Triformylmethan. Nach dem entsprechenden Verfahren läßt sich auch der Farbstoff 17 mit 2.6-di-tert-butyl-substituierten Pirylo-Endgruppen darstellen.

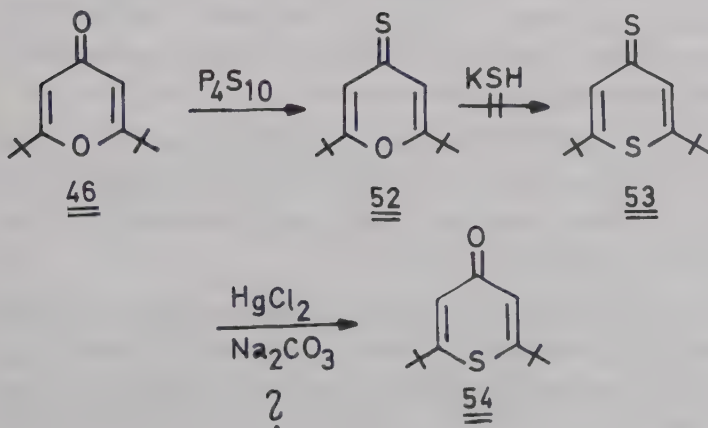
13.5 Versuche zur Darstellung des 2.6-Di-tert-butyl-4-methyl-thiapyryliumsalzes 51 und des 2.6-Di-tert-butyl-4H-thiapyran-4-ons 54

Thiapyrylium-Salze werden üblicherweise aus den entsprechenden Pyryliumsalzen durch Umsetzung mit Na_2S oder NaSH in Aceton gewonnen¹³⁰⁾. Alle Versuche, dieses Verfahren auf die Darstellung von 51 zu über-



tragen, schlugen fehl. Die bei der Zugabe der wässrigen Sulfid-Lösung i. a. gebildete farbige Zwischenverbindung zerfällt bereits nach wenigen Sekunden. Die Ausgangssubstanz wird quantitativ zurückgewonnen. - Das Versagen dieser Methode in einigen Fällen ist bereits bekannt¹³¹⁾.

Danach wurde versucht, das Thiapyrylium-Salz über das γ -Thiapyron 54 nach einem Verfahren von WIZINGER¹²²⁾ darzustellen. Dieser Reaktionsweg mußte bereits beim Versuch, das Thiathiopyron 53 nach dem üblichen Verfahren¹³²⁾ darzustellen, aufgegeben werden.



Während die Umsetzung mit P_4S_{10} zu 52 noch sehr glatt und in guter Ausbeute verlief, wurden bei der weiteren Reaktion zu 53 neben Schwefelabscheidung immer nur schwarze Zersetzungsprodukte erhalten. Die Verbindung 52 ist bisher in der Literatur nicht beschrieben.

14. Zusammenfassung

- 1.) In der vorliegenden Arbeit wurden erstmalig hochaufgelöste, interpretierbare ESR-Spektren von Radikalen erhalten, die sich durch Reduktion oder Oxidation aus dinuclearen und trinuclearen Polymethincyaninen und Polymethinoxonolen ableiten. Im Falle der Cyanine gelang der ESR-spektroskopische Nachweis von Radikalen auch für die beiden anderen, in der Polymethinkette heterosubstituierten Cyaninfarbstoffklassen: die Aza- und Phosphacyanine.
- 2.) Zur Aufnahme interpretierbarer Spektren wurden geeignet substituierte und selektiv deuterierte Verbindungen hergestellt, die in einigen Fällen zusätzlich ^{13}C -markiert wurden. Darüberhinaus wurden neue Farbstoffe synthetisiert.
- 3.) Durch Vergleich der ESR-spektroskopischen Ergebnisse mit quantenchemischen Rechnungen, insbesondere nach dem Verfahren von McLachlan, konnte die Konformation der untersuchten Radikale in Lösung bestimmt werden.
- 4.) Für die Radikale 9a und 15 wurden sämtliche Kopplungskonstanten des in natürlicher Konzentration vorhandenen ^{13}C -Isotops experimentell ermittelt und aufgrund quantenchemischer Berechnungen zugeordnet.

- 5.) Bei den trinuclearen Polymethinfarbstoffen konnte die Jahn-Teller-Verzerrung der Radikale 5, 15 und 17, die nach quantenchemischen Berechnungen zu erwarten ist, ESR-spektroskopisch nachgewiesen werden.
- 6.) Es wurde gezeigt, daß bei niederen Vinylogen der Cyanine nicht die zu geringe Stabilität der Radikale den Nachweis schwierig gestaltet, sondern ein Gleichgewicht, bei dem die Radikale in diamagnetische Spezies disproportionieren.
- 7.) Bei der Untersuchung der Ursachen der geringen Radikalkonzentrationen wurden auch die Halbstufenpotentiale von Cyaninfarbstoffen polarographisch bestimmt. Dabei wurden erstmals auch Redoxstufen für Aza- und Phosphacyanine erhalten.
- 8.) Die ^1H -NMR-Spektren der Polymethinoxonole 12 und 13a weisen eine partiell freie Drehbarkeit der Pyrylo-Endgruppen nach. Die thermodynamischen Daten dieses dynamischen Vorgangs wurden ^1H -NMR-spektroskopisch bestimmt.
Eine Auswertung der Protonenkopplungskonstanten der gleichen NMR-Spektren führte zum Nachweis des Polymethinzustandes auch für Polymethinoxonole. Entsprechende Berechnungen von SCHEIBE und DÄHNE werden dadurch experimentell widerlegt.
- 9.) CNDO/2-Berechnungen im Zusammenhang mit dem Radikal eines Phosphacyanins weisen für ein Modellmolekül des Phosphacyanins 8 die gleiche Sequenz der obersten besetzten Molekülorbitale nach, wie sie im Phosphorin-System gefunden wurde.

Teil II: Experimentelles

1. Meßverfahren

1.1 Verwendete Lösungsmittel

Acetonitril

Uvasol, Produkt der Fa. Merck, Darmstadt; Trocknung über einer Säule mit saurem, basischem und neutralem Al_2O_3 (Fa. Woelm, Eschwege), Aktivitätsstufe 1.

N.N-Dimethylformamid

Uvasol, Produkt der Fa. Merck; Trocknung durch Refluxieren über MgSO_4 und anschließend Destillation.

Tetrahydrofuran

Technisches THF wird zunächst durch eintägiges Stehenlassen über KOH vorgetrocknet. Anschließend wird einige Stunden über LiAlH_4 refluxiert und fraktioniert. Die Hauptfraktion wird abschließend über eine Säule mit neutralem Al_2O_3 (Fa. Woelm) gegeben.

1.2 ESR-Spektroskopie

Die ESR-Messungen wurden an den Geräten EE9 und EE15 der Fa. Varian durchgeführt, die Spektrensimulation erfolgte mit dem Spectro-System 100 der gleichen Firma. Allen Spektrensimulationen liegt die 1. Ableitung einer Lorentz-Verteilung zugrunde.

1.2.1 Radikalerzeugung durch Reduktion mit Na/K-Legierung

Die verwendete Glasapparatur ist in Abb. 58 dargestellt. Im Teil C der sorgfältig getrockneten und mit Stickstoff gespülten Apparatur befindet sich die eingewogene Menge an Cyaninfarbstoff (für 10^{-4} bis 10^{-3} molare Lösung), in Teil B ein Überschuß an Na/K-Legierung (Ka-

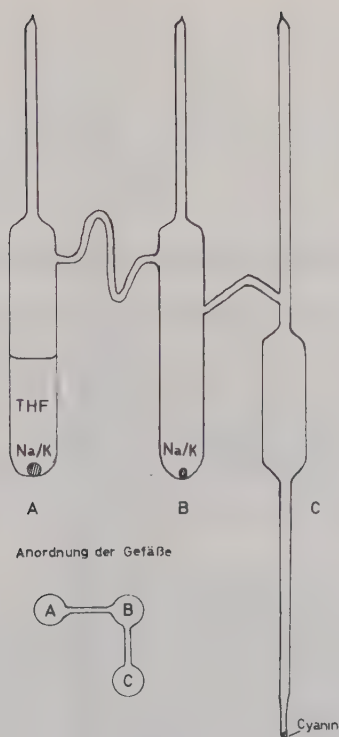


Abb. 58 Apparatur zur Erzeugung von Radikalen durch Alkali-Reduktion

lium/Natrium etwa 3:1, Volumenverhältnis). Vorgereinigtes THF wird zunächst 2-3 h über Na/K-Legierung refluxiert und anschließend soviel Phenanthren zugegeben, bis die intensiv grüne Farbe des Phenanthren-Anion-Radikals bestehen bleibt. Es wird noch 1 h refluxiert und anschließend direkt in den Teil A der Apparatur destilliert. Dieser enthält für einen weiteren Trocknungsprozeß des Lösungsmittels Na/K-Legierung und geringe Mengen Phenanthren. Anschließend wird durch abwechselndes Einfrieren und Auftauen im Vakuum (ca. 0.1 Torr) entgast und abgeschmolzen. Bleibt in Teil A die grüne Farbe des Phenanthren-

Anion-Radikals bestehen, so ist das THF ausreichend trocken. Es wird durch Kühlen des Teils C mit flüssigem Stickstoff in den Teil C kondensiert und anschließend so lange mit der Legierung in Teil B in Kontakt gebracht, bis Farbumschlag eintritt. Zur Messung wird das ausgezogene Ende von C in den Resonator des ESR-Geräts eingeführt.

1.2.2 Elektrolytische Radikalerzeugung an der Pt-Elektrode

Die Messungen wurden mit der in Abb. 59 dargestellten Apparatur durchgeführt. Das Lösungsmittel (Acetonitril, DMF) wird über eine mit saurem, basischem und neutralem Al_2O_3 beschichtete Säule direkt in die Meßzelle gegeben und gelöster Sauerstoff anschließend durch Einleiten von getrocknetem und sauerstofffreiem Stickstoff entfernt. Als Leitsalz dient Tetrapropylammonium-perchlorat bzw. -tetrafluorborat in 0.05 m Konzentration.

Die Radikale werden innerhalb des Resonators an einer Platinelektrode erzeugt, der ein Kupferdraht als Gegenelektrode gegenübersteht. Trotz des Fehlens einer Trennwand zwischen Anoden- und Kathodenraum wurden Störungen durch Rückdiffusion von Produkten, die an der Gegenelektrode gebildet werden, nie beobachtet. Rückdiffusion kann außerdem durch sehr langsamen Durchfluß des Elektrolyten durch die Zelle völlig unterbunden werden. Eine Referenzelektrode zur Kontrolle des Potentials der Arbeitselektrode ist nicht vorgesehen, die an der Zelle anliegende Spannung wird stattdessen im Bereich von -1 V bis -2 V in Stufen erhöht bis zum Auftreten eines optimalen ESR-Signals.

Wegen der Polarisierungseffekte an der Arbeitselektrode ist das Potential dieser Elektrode immer kleiner als der an der Zelle anliegende Spannung entspricht.

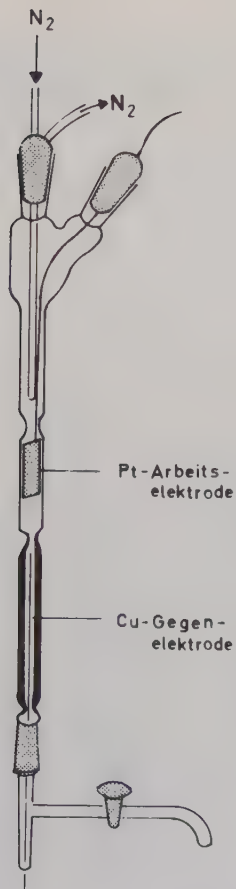


Abb. 59 Zelle zur elektrolytischen Erzeugung von Radikalen.

1.2.3 Durchflußzelle für Elektrolyse an einer Hg-Kathode; Apparatur zum Transport des Lösungsmittels unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß

Abb. 60 zeigt die kombinierte Apparatur aus Durchflußelektrolysezelle⁺⁾

⁺⁾ Entwicklung der Elektrolyse-Zelle durch Dr. F. BÄR.

im linken Teil und dem System der Lösungszubereitung ^{+) im rechten Teil. Die ganze Apparatur wird zu Beginn ausgeheizt und mit getrock-}

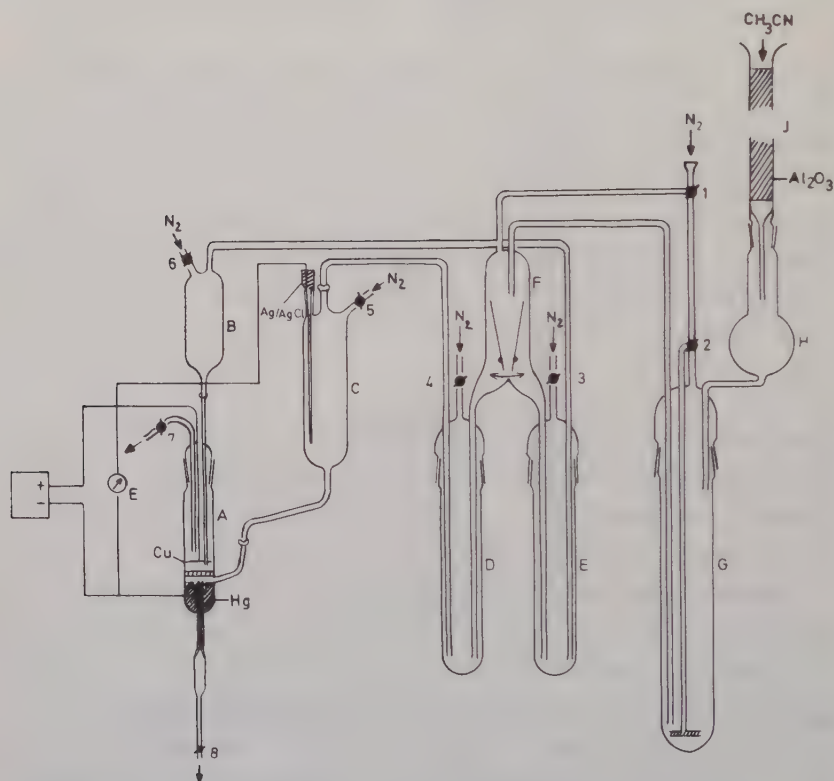


Abb. 60 Elektrolyseapparat für Messungen im schnellen Durchfluß unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß.

^{+) Herrn NAUMANN (Feinmechanikermeister) und Herrn STUTZ (Glasinstrumentenmachermeister), die den Bau der Apparatur durchführten, danke ich herzlich für ihr Interesse und ihre wertvollen Ratschläge.}

netem und sauerstofffreiem Stickstoff gespült. Acetonitril wird über eine mit saurem, basischem und neutralem Al_2O_3 beschichtete Säule in den graduierten Behälter G gegeben und dort nach dem Entfernen der Säule durch Hindurchblasen von Stickstoff durch die Glasfritte vom gelösten Sauerstoff befreit. Durch Öffnen der Hähne 3 bzw. 4 wird das Lösungsmittel unter Stickstoffüberdruck in die Behälter D und E befördert. In D befindet sich die eingewogene Menge an Ausgangsverbindung (für 10^{-4} bis 10^{-3} molare Lösung), sowie Tetrapropylammoniumperchlorat als Leitsalz, in E die gleiche Menge an Leitsalz (für 0.05 m Lösung). Bei geöffneten Hähnen 5 und 6 lassen sich beide Lösungen unter Stickstoffüberdruck in die Vorratsgefäße C und B überführen. Die Leitsalzlösung in Behälter B dient dazu, die Cu-Anode zu spülen, so daß gebildete Oxidationsprodukte über Hahn 7 ständig abgeführt werden und nicht in den Kathodenraum unterhalb der Glasfritte gelangen können. Wegen der Polarisierungseffekte an der Hg-Kathode ist die ständige Kontrolle des Potentials dieser Elektrode notwendig. Das geschieht durch die Parallelschaltung einer Ag/AgCl/LiCl/ CH_3CN -Referenzelektrode. Änderungen des Potentials werden über ein Röhrenvoltmeter gemessen und durch Nachstellen am Spannungsgeber sofort korrigiert. Die Durchflußgeschwindigkeit der Elektrolytlösung läßt sich durch Verstellen des Hahns 8 regulieren.

1.2.4 Reduktion mit aromatischen Radikalanionen

Die verwendete Glasapparatur ist die gleiche, wie sie bei der Reduktion mit Na/K-Legierung eingesetzt wurde (Abb. 58). Die Vorbereitung der Messung unterscheidet sich dadurch, daß in den Teil B anstelle von Na/K-Legierung eine zur Konzentration des Cyanins äquimolare Menge (Überschuß vermeiden) Phenanthren (zweimal sublimiert) gegeben wird. Nach dem Entgasen des Lösungsmittels und Abschmelzen der Apparatur wird das Lösungsmittel zu gleichen Teilen in den Teil C und B der Apparatur kondensiert. Durch Schütteln wird etwas Na/K-Legierung

von A nach B gebracht und dort eine Lösung des Phenanthren-Anion-Radikals hergestellt. Durch Umkippen der Apparatur wird diese Lösung mit der Lösung des Cyaninfarbstoffs in C zur Reaktion gebracht.

1.2.5 Bestimmung der g-Faktoren

g-Faktoren wurden in dieser Arbeit durch Relativmessungen mit einem Doppelresonator bestimmt. In der hinteren Cavity I befindet sich die in Abb. 59 dargestellte Elektrolyseapparatur, in der vorderen Cavity II ein Röhrchen mit einer Vergleichprobe des Perylen-Radikal-Kations in konz. H_2SO_4 . Diese Probe dient der Reproduzierbarkeit der Messungen. Die Cavity I ist in der Mitte des Magneten zentriert.

Als Standard für die Relativmessungen diene das Perylen-Radikal-Anion, das in der Elektrolysezelle in Acetonitril erzeugt wurde. Sein g-Faktor beträgt 2.002671 ± 0.000003 ¹³³⁾. Durch die Messung der g-Faktoren des Anthracen- und Nitrobenzol-Radikal-Anions sowie des Perylen-Radikal-Kations und den Vergleich dieser Werte mit den Ergebnissen genauer Messungen¹³³⁾ wurde die Genauigkeit der Methode geprüft. Die Unsicherheit der g-Faktoren liegt danach in der fünften Dezimale. Die Berechnung der g-Faktoren erfolgt nach der bekannten Beziehung¹³⁴⁾

$$g_x = g_o \left(1 + \frac{\Delta H}{H_o - \Delta H} \right)$$

(g_o = g-Faktor des Standards; H_o = äußeres Magnetfeld; $\Delta H = H_o - H_x$).

1.3 Polarographie

Polarograph

Die polarographischen Messungen wurden mit dem Polarecord E 261 der Fa. Methrom, Herisau (Schweiz), durchgeführt. Die Kompensation des Spannungsabfalls am inneren Widerstand der Elektrolytlösung erfolgte

mit dem Gerät E 446 der gleichen Firma. Die Halbstufenpotentiale wurden durch Gleichstrom-, Rapid- und Wechselstrompolarographie bestimmt. Da im letzteren Falle eine Kompensation des Spannungsabfalls aus apparativen Gründen nicht möglich ist, weichen die mit diesem Verfahren ermittelten Halbstufenpotentiale mehr oder weniger stark von den Werten der Gleichstrompolarographie ab (vgl. Tabelle 10).

Meßzelle

Als Meßzelle diente das auf 25°C thermostatisierte Polarographiegefäß EA 664 der Fa. Methrom.

Elektrolytlösung

Die Depolarisatorkonzentration betrug 10^{-5} bis 10^{-4} m/l in DMF. Als Leitsalz diente Tetrapropylammonium-perchlorat in 0.05 m Konzentration. Die Lösung wurde vor jeder Messung mit nachgereinigtem Stickstoff sauerstofffrei geblasen. Während der Messungen wurde der Stickstoff ständig über die Lösung geleitet.

Indikatorelektrode

Die tropfende Hg-Kathode wurde für Messungen nach der Gleichstrom-, Rapid- und Wechselstrompolarographie verwendet. Wegen der schwierigen Einstellung reproduzierbarer Verhältnisse an der Indikatorelektrode im Falle der Rapidpolarographie, sind die mit dieser Methode ermittelten Halbstufenpotentiale weniger genau, als die mit normaler Gleichstrompolarographie ermittelten.

Eine rotierende Platin-Elektrode (Umdrehungsgeschwindigkeit 750 U/min) wurde als Indikatorelektrode sowohl zur polarographischen Reduktion als auch Oxidation eingesetzt. Wegen der besseren Reproduzierbarkeit der Halbstufenpotentiale wurde statt DMF Acetonitril als Lösungsmittel verwendet. Allgemein ist aber die Reproduzierbarkeit nach diesem Verfahren wegen der Adsorptionseffekte (vgl. S. 116) wesentlich schlech-

ter als bei der Verwendung der tropfenden Hg-Kathode.

Bezugselektrode

Als Bezugselektrode diente eine Ag/Ag Cl/LiCl/CH₃CN-Elektrode, deren Potential im Verlauf der Messungen mehrmals auf Konstanz geprüft wurde. Die Schwankungen lagen innerhalb der Fehlergrenze der ermittelten Halbstufenpotentiale (< 10 mV).

1.4 ¹H-NMR-Spektren

Die ¹H-NMR-Spektren wurden mit den Geräten Varian-T-60 und XL-100 aufgenommen. NMR-Daten sind angegeben als δ -Werte in ppm, $\delta = 0$ für TMS als internen Standard. Wegen der schlechten Löslichkeit einiger Farbstoffe und der damit verbundenen Gefahr des Auskristallisierens bei der Zugabe von TMS wurde in diesen Fällen das Lösungsmittel selbst als Standard verwendet.

1.5 UV/VIS-Spektren

Die Messungen wurden mit dem Gerät Beckmann Acta III durchgeführt. Als Lösungsmittel wurde Acetonitril, Uvasol, Fa. Merck verwendet.

2. Präparative Verfahren

2.1 Vorbemerkungen

Die Schmelzpunkte wurden mit dem Kofler-Mikroheiztisch (Fa. Reichert, Wien) bestimmt; sie sind unkorrigiert. Die Elementaranalysen wurden von der Abteilung "Routine-Analytik" des Fachbereichs Chemie, Marburg, ausgeführt. Die Verbrennung der Tetrafluoroborate erfolgte teilweise unter Zusatz von Vanadiumpentoxid.

Alle Einwaagen unter 5 mg wurden mit einer Mikrowaage M5 der Firma Mettler (Zürich) vorgenommen.

Zur dünnschichtchromatographischen Prüfung dienten DC-Karten "Riedel" (Kieselgel SIF) mit Fluoreszenzindikator.

2.2 Präparative Arbeitsvorschriften

2.2.1 Polymethincyanine des Indolenins

2.2.1.1 Ausgangsverbindungen

2.2.1.1.1 1.2.3.3-Tetramethyl-indolinium-tetrafluoroborat 23b¹²⁷⁾

2.2.1.1.2 Methylenbasen 23a - 27a

Als Lagerform der unbeständigen Methylenbasen dienten die stabilen Quartärsalze, Aus diesen läßt sich die entsprechende Methylenbase nach der Vorschrift von ROSENHAUER und Mitarbeitern¹³⁵⁾ herstellen.

2.2.1.1.3 Methyl-i-propyl-phenylhydrazon 29¹³⁶⁾

2.2.1.1.4 2.3.3-Trimethyl-indolenin 30¹³⁷⁾

2.2.1.1.5 Triäthylxonium-tetrafluoroborat 31¹³⁸⁾

2.2.1.1.6 1-Äthyl-2.3.3-trimethyl-indolinium-tetrafluoroborat 24b¹⁰⁴⁾

2.2.1.1.7 [D₆]-Benzol 32

Produkt der Fa. Merck, Darmstadt; Uvasol, Deuterierungsgrad mind. 99 %.

2.2.1.1.8 [D₅]-Nitrobenzol 33^{105) +)}

2.2.1.1.9 [D₅]-Anilin 34¹⁰⁵⁾

2.2.1.1.10 N-i-Propyl-[D₅]-anilin 35

Darstellung entsprechend der nicht-deuterierten Verbindung¹⁰⁶⁾.

2.2.1.1.11 N-Nitroso-N-i-propyl-[D₅]-anilin 36

Darstellung entsprechend der nicht-deuterierten Verbindung¹⁰⁷⁾.

2.2.1.1.12 α-i-Propyl-[D₅]-phenylhydrazin 37

Darstellung entsprechend der nicht-deuterierten Verbindung¹⁰⁸⁾.

2.2.1.1.13 Ba¹³CO₃ 38

Produkt der Fa. Merck Sharp & Dohme, 11,5 % ¹³C.

2.2.1.1.14 [1-¹³C]-2-Methyl-propionsäure 40

In einem CO₂-Generator¹³⁹⁾ wird bei ca. 50 Torr aus 10 g (0.051 Mol) Ba¹³CO₃ durch vorsichtiges Zutropfen von 35 - 40 ml konz. H₂SO₄ ¹³CO₂ freigesetzt, das im Verlauf von 2 - 3 h mit einer Grignard-Lösung des i-Propyl-magnesiumbromids (aus 9.23 g (0.075 Mol) i-Propylbromid und 1.82 g (0.075 Mol) Mg in 50 ml Äther dargestellt) bei -20°C umgesetzt

+) vgl. Anmerkung S. 126.

wird. Danach wird mit überschüssiger $2n \text{ H}_2\text{SO}_4$ zersetzt, die ätherische Phase abgetrennt und die wässrige Phase im Extraktor über 6 h mit etwa der doppelten Menge Äther extrahiert (Löslichkeit der Carbonsäure in Wasser 20 g/100 g Wasser). Die vereinigten Ätherextrakte werden über MgSO_4 getrocknet und anschließend fraktioniert.

3.87 g = 87 % Ausbeute

Sdp.₃₀ 75-76°

2.2.1.1.15 [1-¹³C]-2-Methyl-propionylchlorid 41

3.87 g (0.044 Mol) [1-¹³C]-2-Methyl-propionsäure 40 und 2.4 g (0.017 Mol) PCl_3 werden 12 h unter Feuchtigkeitsausschluß bei Raumtemperatur und anschließend noch 1 h bei 50°C gerührt. Die Fraktionierung über eine 20 cm-Vigreux-Kolonne ergibt

3.65 g = 79 % Ausbeute

Sdp. 91 - 92°

2.2.1.1.16 [1-¹³C]-Methyl-i-propylketon 42

Aus einer Suspension von 3.9 g (0.16 Mol) Mg in 50 ml Äther stellt man durch Einleiten von Methylbromid Methylmagnesiumbromid dar. Hierzu werden unter Eiskühlung über 10 Minuten 14.6 g (0.08 Mol) CdCl_2 portionsweise zugegeben. Nach 1.5-stündigem Kochen unter Rückfluß destilliert man den Äther bis auf 10 - 15 ml ab. Unter Eiskühlung wird nun eine Lösung von 3.65 g (0.04 Mol) [1-¹³C]-2-Methyl-propionylchlorid 41 in 7 ml Äther langsam zugegeben und 1 h unter kräftigem Rühren refluxiert. Danach wird mit $2n \text{ H}_2\text{SO}_4$ zersetzt, nacheinander mit wenig H_2O , 5 %iger Na_2CO_3 -Lösung und H_2O gewaschen und über CaCl_2 getrocknet. Die Fraktionierung ergibt

1.13 g = 40 % Ausbeute

Sdp. 94 - 95°

2.2.1.1.17 [Methyl-i-propyl]- α -i-propyl-[D₅]-phenylhydrazon 43

21,8 g (= 0.13 Mol) N-i-propyl-[D₅]-phenyl-hydrazin 37 und 11.2 g (0.13 Mol) Methyl-i-propyl-keton werden 8 h bei 60°C und anschließend noch 1 h bei 70 - 80°C gerührt. Es wird im Vakuum fraktioniert.

26.2 g = 83 % Ausbeute

Sdp._{0.5} 48 - 50°

2.2.1.1.18 3.3-Dimethyl-2-methylen-1-i-propyl-[D₄]-indolin 26a
 26 g (= 0.12 Mol), [Methyl-i-propyl]- α -i-propyl-[D₅]-phenylhydrazon 43,
 87 g (0.65 Mol) wasserfreies ZnCl₂ und 70 ml abs. Äthanol werden 7 h
 bei 80 - 90°C im N₂-Strom gerührt. Danach werden 180 ml 2 %ige HCl
 unter Rühren und Kühlen zugetropft. Der Niederschlag des Zn-Doppel-
 salzes wird scharf abgesaugt und anschließend mit der berechneten Men-
 ge 2n NaOH im Scheidetrichter hydrolysiert. Dabei wird die entstehende
 Methylenbase sofort mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung
 wird über CaCl₂ getrocknet, das Lösungsmittel abdestilliert und im
 Vakuum fraktioniert (über 30 cm-Vigreux-Kolonnen).

16.3 g = 68 % Ausbeute

Sdp._{~1} 70 - 73 °

Die Methylenbase 26a ist unbeständig und färbt sich an der Luft rot.
 Sie wird daher sofort mit ätherischer HBF₄-Lösung in das entsprechen-
 de Quartärsalz überführt.

2.2.1.1.19 2.3.3-Trimethyl-1-i-propyl-[D₄]-indolinium-tetrafluorobo-
 rat 26b

Zu einer Lösung von 16.3 g Methylenbase 26a in 300 ml trockenem Äther
 tropft man unter Rühren die berechnete Menge einer etwa 6.6-molaren
 ätherischen HBF₄-Lösung. Das ausfallende Quartärsalz wird scharf ab-
 gesaugt und mit Äther gewaschen. Es wird aus Äthanol umkristallisiert.
 22.5 = 98 % Ausbeute

Schmp. 232-4° (gelblich-weiße Blättchen).

2.2.1.1.20 3.3.-Dimethyl-[2-D₃]-methyl-1-i-propyl-[D₄]-indolinium-
 tetrafluoroborat 26c ⁺⁾

0.6 g (1.8 Mol) 2.3.3-Trimethyl-1-i-propyl-[D₄]-indolinium-tetra-
 fluoroborat 26b werden in 6 ml D₂O (Deuterierungsgrad 99.75 %) sus-
 pendiert und kurz aufgekocht. Der beim Abkühlen auskristallisierende
 Niederschlag wird schnell abgesaugt und über P₄O₁₀ getrocknet. Diese
 Prozedur wird noch zweimal wiederholt.

0.4 g = 66 % Ausbeute

⁺⁾ vgl. Anmerkung S.126.

2.2.1.2 Darstellung der Polymethincyanine

2.2.1.2.1 Bis-[1.3.3-trimethyl-indolin-(2)]-monomethin-cyanin-perchlorat 1a¹¹³⁾

2.2.1.2.2 Bis-[1-äthyl-3.3-dimethyl-indolin-(2)]-monomethincyanin-perchlorat 1b

1.5 g (8 mMol) 1-Äthyl-2.3.3-trimethyl-indolinium-tetrafluoroborat 24b und 0.6 g (8 mMol) NaNO_2 werden in 5 ml Ac_2O 30 Minuten refluxiert. Die noch heiße Reaktionslösung wird in 100 ml einer heißen, 20 %igen NaClO_4 -Lösung gegossen. Anschließend läßt man im Kühlschrank auskristallisieren. Ölige Rückstände werden mit Benzol ausgewaschen. Die Reinigung erfolgt durch dreimalige Heißeextraktion mit $\text{CHCl}_3/\text{CCl}_4$ 1 : 1.

0.5 g = 35 % Ausbeute

Schmp. $231-4^\circ$ (gelb-orange Kristalle)

$\text{C}_{25}\text{H}_{31}\text{N}_2]\text{ClO}_4$ (459.0) Ber. C 65.50 H 6.32 N 6.11

Gef. C 64.64 H 6.33 N 6.07

UV/VIS-Spektrum (CH_3CN): λ_{max} (lg ϵ) = 438 nm (4.46)

2.2.1.2.3 Bis-[3.3-dimethyl-1-i-propyl-indolin-(2)]-monomethincyanin-tetrafluoroborat 1c

Darstellung entsprechend 2.2.1.2.2 mit 2.3.3-Trimethyl-1-i-propyl-indolinium-tetrafluoroborat 25b; Reaktionszeit: 1 h bei $80 - 85^\circ\text{C}$, weitere 20 Minuten bei $100 - 110^\circ\text{C}$; Reinigung durch dreimaliges Umkristallisieren aus Methanol.

34 % Ausbeute

Schmp. $228-31^\circ$ (gelb-orange Kristalle)

$\text{C}_{27}\text{H}_{35}\text{N}_2]\text{BF}_4$ (474.4) Ber. C 68.36 H 7.44 N 5.91

Gef. C 67.89 H 7.44 N 5.94

UV/VIS-Spektrum (CH_3CN): λ_{max} (lg ϵ) = 443 nm (4.55)

2.2.1.2.4 Bis-[1.3.3-trimethyl-indolin-(2)]-trimethin-cyanin-tetrafluoroborat 2a¹¹⁴⁾

2.2.1.2.5 Bis-[1-äthyl-3.3-dimethyl-indolin-(2)]-trimethin-cyanin-tetrafluoroborat 2b¹¹⁴⁾

2.2.1.2.6 Bis-[3.3-dimethyl-1-i-propyl-indolin-(2)]-trimethincyanin-tetrafluoroborat 2c

0.5 g (=1.7 mMol) 2.3.3-Trimethyl-1-i-propyl-indolinium-tetrafluoroborat 25b und 0.13 g (0.9 mMol) Ameisensäure-orthotriäthylester werden in 5 ml trockenem Pyridin 2 h unter Feuchtigkeitssausschluß refluxiert. Die Reaktionslösung wird etwas eingengt und noch heiß in eine heiße, etwa 20 %ige NaBF₄-Lösung (etwa 10-faches Volumen) gegossen. Man rührt kräftig durch und kühlt über Nacht im Kühlschrank ab. Der Niederschlag wird zweimal aus Methanol umkristallisiert.

370 mg = 74 % Ausbeute

Schmp. 272-3° (stahlblaue Kristalle)

C₂₉H₃₇N₂]BF₄ (500.4)

Ber. C 69.60 H 7.45 N 5.60

Gef. C 69.50 H 7.45 N 5.51

UV/VIS-Spektrum (CH₃CN):

$\lambda_{\max}$ (lgε) = 546 nm (5.20)

2.2.1.2.7 1.3.4-Tris-(1.3.3-trimethyl-indolin-2-yl)-[1.1.1]tetramethincyaninium-tetrafluoroborat 4a²³⁾

2.2.1.2.8 1.3.4-Tris-(1-äthyl-3.3-dimethyl-indolin-2-yl)-[1.1.1]tetramethincyaninium-tetrafluoroborat 4b

Darstellung entsprechend²³⁾, mit 1-Äthyl-2.3.3-trimethyl-indolinium-tetrafluoroborat 24b.

25 % Ausbeute

Schmp. 264-7° (grünglänzende Kristalle)

C₄₀H₄₈N₃]BF₄ (657.7)

Ber. C 73.05 H 7.36 N 6.40

Gef. C 72.21 H 7.32 N 6.37

UV/VIS-Spektrum (CH₃CN):

$\lambda_{\max}$ (lgε) = 570 nm (4.89)

2.2.1.2.9 1.3.4-Tris-(3.3-dimethyl-1-i-propyl-indolin-2-yl)-
[1.1.1] tetramethincyaninium-tetrafluoroborat 4c

Darstellung entsprechend 4a mit 2.3.3-Trimethyl-1-i-propyl-indolinium-tetrafluoroborat 25b. Die Reaktionslösung wird etwas eingengt und in eine heiße NaBF_4 -Lösung gegossen. Nach kräftigem Durchrühren läßt man über Nacht im Kühlschrank stehen. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Äther extrahiert und nach Auflösen in THF oder CHCl_3 mit n-Pentan ausgefällt.

150 mg = 20 % Ausbeute

Schmp. $135 - 160^\circ$ (brauner, amorpher Feststoff).

Der Farbstoff ließ sich auch nach verschiedenen Reinigungsoperationen nicht analysenrein gewinnen.

UV/VIS-Spektrum (CH_3CN): $\lambda_{\text{max}} = 602 \text{ nm}$

Bei der Darstellung der in 8.8'.8"-Stellung deuterierten Cyanine 4f - g wurde anstelle von EtOH EtOD als Lösungsmittel eingesetzt.

2.2.1.2.10 1.5.7-Tris-(1-äthyl-3.3-dimethyl-indolin-2-yl)-[2.2.2]
heptamethincyanindium-bis-tetrafluoroborat 5b

Darstellung entsprechend der 1-Methyl-Verbindung²³⁾, mit 1-Äthyl-2.3.3-trimethyl-indolinium-tetrafluoroborat 24b. Reinigung durch Umkristallisieren aus Methanol.

60 % Ausbeute

Schmp. $163 -$ (Zers.) (dunkelblaue Kristalle)

$\text{C}_{43}\text{H}_{51}\text{N}_3 \cdot 2\text{BF}_4$ (783.5) Ber. C 65.91 H 6.56 N 5.36

Gef. C 65.99 H 6.34 N 4.99

UV/VIS-Spektrum (CH_3CN): λ_{max} (lgE): 636 nm (4.92)

2.2.1.2.11 1.5.7-Tris-(3.3-dimethyl-1-i-propyl-[4.5.6.7-D₄]-
indolin-2-yl)-[2.2.2] heptamethincyanindium-bis-
tetrafluoroborat 5c

0.75 g (2.5 mMol) 2.3.3-Trimethyl-1-i-propyl-[4.5.6.7-D₄]-indolinium-tetrafluoroborat 26b und 0.08 g (0.8 mMol) Triformylmethan werden in

7 ml Pyridin 2 h bei 100°C gerührt. Nach Einengen der Lösung gießt man in heiße NaBF₄-Lösung, rührt kräftig durch und läßt über Nacht im Kühlschrank stehen. Das Rohprodukt wird abfiltriert, mit Äther extrahiert und aus einer CHCl₃-Lösung mit n-Pentan ausgefällt.

390 mg = 56 % Ausbeute

Schmp. 150 - 190° (Zers.) (dunkelblauer, amorpher Feststoff)

C₄₆H₅₇N₃]2BF₄ (825.6) Ber. C 66.92 H 6.96 N 5.09

Gef. C 67.23 H 6.85 N 4.83

UV/VIS-Spektrum (CH₃CN): λ_{max} (lgε) = 601 (5.02)

2.2.2 Polymethinoxonole

2.2.2.1 Ausgangsverbindungen

2.2.2.1.1 2.6-Di-tert-butyl-4-methyl-pyrylium-tetrafluoroborat 44¹¹⁷⁾

2.2.2.1.2 2.6-Di-tert-butyl-pyrylium-perchlorat 47¹¹⁹⁾

2.2.2.1.3 2.6-Di-tert-butyl-4-äthyl-4H-pyran 48¹²⁰⁾

2.9 g (0.01 Mol) 2.6-Di-tert-butyl-pyrylium-perchlorat 47 werden in 30 ml abs. Diäthyläther aufgeschlämmt. Hierzu tropft man unter Rühren 0.03 Mol einer ätherischen EtMgJ-Lösung und rührt noch 30 Minuten nach. Anschließend wird unter Eiskühlung mit einer gesättigten wässrigen Lösung von NH₄Cl zersetzt, die organische Phase einmal mit in Na₂CO₃ und dreimal mit Wasser gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers werden 2.14 g Pyran als farbloses Öl erhalten, das sofort weiterverarbeitet wird.

97 % Ausbeute

2.2.2.1.4 4-Äthyl-2.6-di-tert-butyl-pyrylium-tetrafluoroborat 45

2.14 g (0.01 Mol) 4-Äthyl-2.6-di-tert-butyl-4H-pyran 48 und 3 g (0.01 Mol) Triphenylmethyl-tetrafluoroborat werden in 6 ml abs. Dimethoxyäthan 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert, in Acetonitril gelöst und mit Äther ausgefällt.

2.32 g = 76 % Ausbeute

Schmp. 119-21° (farblose Kristalle)

$C_{15}H_{15}O]BF_4$ (308.18)

Ber. C 58.46 H 8.18

Gef. C 58.61 H 8.13

2.2.2.1.5 6-tert-Butyl-4-hydroxy-3-pivaloyl-2-H-pyran-2-on 50¹¹⁸⁾

Ein Gemisch von 25 g (0.16 Mol) Methyl-pivaloyl-acetat 49 und 0.03 g (0.3 mMol) $NaHCO_3$ (fein pulverisiert) wird 5-6 h bei 170 - 190°C gerührt. Das entstehende Kondensat wird dabei ständig im schwachen Wasserstrahlvakuum aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Die anschließende Fraktionierung (zunächst im Wasserstrahlvakuum) liefert 6 g Ausgangsprodukt zurück. Die Destillation wird danach bei 0.005 bis 0.002 Torr fortgesetzt. Bei 90 - 100°C geht 50 als gelblich-weißer Feststoff über. (7.4 g = 19 % Ausbeute, Lit.-Ausbeute nach der Originalvorschrift 10 %) Schmp. 75 - 78° (Lit. 75 - 77°)

2.2.2.1.6 2,6-Di-tert-butyl-4-H-pyran-4-on 46¹¹⁸⁾

Ein Gemisch von 5.4 g (0.019 Mol) 6-tert-Butyl-4-hydroxy-3-pivaloyl-2-H-pyran-2-on 50, 11 ml Essigsäure und 11 ml konz. HCl wird 8 h refluxiert. Nach dem Abkühlen wird mit Wasser verdünnt, mit Äther extrahiert und über $MgSO_4$ getrocknet. Der Äther wird abdestilliert und anschließend fraktioniert.

2.6 g = 42 % Ausbeute

Sdp._{0.3} 112 - 114°

Schmp. 78 - 79° (Lit. 78 - 79°) (gelblich-weiße Kristalle)

2.2.2.2 Synthesen der Polymethinoxonole

2.2.2.2.1 Meso-methyl-bis-[2,6-di-tert-butyl-pyran-4-yl]-monomethinium-tetrafluoroborat 9b

0.45 g (1.5 mMol) 4-Äthyl-2,6-di-tert-butyl-pyrylium-tetrafluoroborat 45 und 0.3 g (1.5 mMol) 2,6-Di-tert-butyl-4-H-pyran-4-on 46 werden in 4 ml Ac_2O 30 Minuten unter Rückfluß gekocht. Anschließend wird unter Vakuum zur Trockne eingedampft und mit Äthanol aufgenommen. Die Lösung wird wieder eingedampft und die gleiche Prozedur so lange wiederholt, bis der Geruch von Ac_2O verschwunden ist. Nach dem Waschen mit Äther wird der Rückstand aus Methanol umkristallisiert.

0.2 g = 29 % Ausbeute (rote, derbe Kristalle)

Schmp. 170- (Zers.)

Eine weitere Reinigung der Substanz bis zur Analysenreinheit wurde nicht unternommen. Die Konstitution des Farbstoffs ist durch das ESR-Spektrum des Neutralradikals gesichert.

2.2.2.2.2 Bis-[2.6-di-tert-butyl-pyran-4-yl]-trimethinium-tetrafluoroborat $\underline{\underline{12^{116}}}$

0.9 g (3 mMol) 2.6-Di-tert-butyl-4-methyl-pyrylium-tetrafluoroborat 44, 0.23 g (1.5 mMol) Ameisensäure-ortho-triäthylester und 0.1 g Na-Acetat werden in 20 ml Ac_2O 30 Minuten refluxiert. Anschließend wird unter Vakuum zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit Methanol aufgenommen und wieder eingedampft. Diese Prozedur wird bis zum Verschwinden des Geruchs nach Ac_2O wiederholt. Dabei sind hohe Temperaturen zu vermeiden (in entsprechendem Vakuum arbeiten). Am Schluß wird der Rückstand gründlich nacheinander mit Wasser und n-Pentan gewaschen und aus Acetonitril umkristallisiert.

0.45 g = 60 % Ausbeute

Schmp. 265 - 6° (grünglänzende Kristalle)

2.2.2.2.3 Bis-[2.6-di-tert-butyl-pyran-4-yl]-pentamethinium-tetrafluoroborat $\underline{\underline{13a}}$

0.7 g (2.3 mMol) 2.6-Di-tert-butyl-4-methyl-pyrylium-tetrafluoroborat 44, 0.13 g (1.5 mMol) Kalium-Malondialdehyd und 0.1 g Na-Acetat werden in 5 ml Ac_2O 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Man läßt über Nacht im Kühlschrank stehen und wäscht den filtrierten Niederschlag gründlich mit Wasser. Reinigung durch zweimaliges Umkristallisieren aus Methanol.

0.3 g = 50 % Ausbeute

Schmp. 274-5° (grünglänzende Kristalle)

$\text{C}_{31}\text{H}_{45}\text{O}_2\text{BF}_4$ (536.5) Ber. C 66.59 H 8.29

Gef. C 65.93 H 8.27

UV/VIS-Spektrum (CH_3CN): λ_{max} (lg ϵ) = 698 nm (5.13)

2.2.2.2.4 γ -Fluor-bis-[2.6-di-tert-butyl-pyran-4-yl]-
pentamethinium-tetrafluoroborat 13b

Darstellung entsprechend 2.2.2.2.3 durch Umsetzung mit Natrium-Fluor-malondialdehyd.

55 % Ausbeute

Schmp. 288-9° (grÜnglänzende Kristalle)

$C_{31}H_{44}O_2F]BF_4$ (554.4) Ber. C 67.15 H 8.00

Gef. C 67.16 H 7.80

UV/VIS-Spektrum (CH_3CN): λ_{max} (lg ϵ) = 716 nm (5.15)

2.2.2.2.5 γ -Chlor-bis-[2.6-di-tert-butyl-pyran-4-yl]-
pentamethinium-tetrafluoroborat 13c

Darstellung entsprechend 2.2.2.2.3 durch Umsetzung mit Natrium-Chlormalondialdehyd.

43 % Ausbeute

Schmp. 270-3° (Zers.) (grÜnglänzende Kristalle)

$C_{31}H_{44}O_2Cl]BF_4$ (570.9) Ber. C 65.21 H 7.77

Gef. C 65.33 H 7.75

UV/VIS-Spektrum (CH_3CN): λ_{max} (lg ϵ) = 700 nm (5.45)

2.2.2.2.6 γ -Brom-bis-[2.6-di-tert-butyl-pyran-4-yl]-
pentamethinium-tetrafluoroborat 13d

Darstellung entsprechend 2.2.2.2.3 durch Umsetzung mit Natrium-Brommalondialdehyd.

45 % Ausbeute

Schmp. 239-242° (Zers.) (grÜnglänzende Kristalle)

$C_{31}H_{44}O_2Br]BF_4$ (615.4) Ber. C 60.50 H 7.21

Gef. C 60.78 H 7.13

UV/VIS-Spektrum (CH_3CN): λ_{max} (lg ϵ) = 696 nm (5.03)

2.2.2.2.7 Y-Jod-bis-[2.6-di-tert-butyl-pyran-4-yl]-
pentamethinium-tetrafluoroborat 13e

Darstellung entsprechend 2.2.2.2.3 durch Umsetzung mit Kalium-Jodmanglondialdehyd. Der Farbstoff läßt sich wegen Zersetzung nicht analysenrein gewinnen. Man erhält ein kristallines Substanzgemisch, dessen Hauptanteil eine Absorptionsbande im UV/VIS-Spektrum bei $\lambda_{\max}$ (CH_3CN) = 696 nm zeigt. Das relativ kleine Intervall des Schmelzpunktes ($247-9^\circ$) deutet auf einen nur geringen Anteil von Zersetzungsprodukten hin.

2.2.2.2.8 Bis-[2.6-di-tert-butyl-pyran-4-yl]-heptamethinium-
tetrafluoroborat 14

0.6 g (2 mMol) 2.6-Di-tert-butyl-4-methyl-pyrylium-tetrafluoroborat 44, 0.12 g (1 mMol) Natrium-Glutacondialdehyd und 0.05 g Natrium-Acetat werden in 4 ml Ac_2O 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Beim Stehenlassen im Kühlschrank scheidet sich ein brauner Niederschlag ab, dessen Zusammensetzung nicht näher untersucht wurde. Das Filtrat wird im Vakuum zur Trockne eingedampft und wie unter 2.2.2.2.2 beschrieben von Ac_2O befreit. Anschließend wird nacheinander mit wenig Äther, Petroläther und Wasser gewaschen und aus Methanol umkristallisiert. Dabei wird ein amorpher Feststoff erhalten, dessen elektrolytische Reduktion im Acetonitril das Vorliegen des Neutralradikals von 14 nachweist. Der Farbstoff konnte nicht analysenrein gewonnen werden. Im UV/VIS-Spektrum tritt eine Absorptionsbande bei $\lambda_{\max}$ (CH_3CN) = 802 nm auf.

2.2.2.2.9 1.1.1-Tris-(2.6-di-tert-butyl-pyran-4-yl)-monomethindium-
bis-tetrafluoroborat ⁺15 und Bis-[2.6-di-tert-butyl-pyran-
4-yl]-monomethinium-tetrafluoroborat 9a

0.8 g (4 mMol) 2.6-Di-tert-butyl-4-H-pyran-4-on 46 und 0.55 g (1.8 mMol) 2.6-Di-tert-butyl-4-methyl-pyrylium-tetrafluoroborat 44 werden in 4 ml POCl_3 2 h bei 90°C gerührt. Nach dem Abkühlen wird mit 40 ml Methanol verdünnt, auf ca. 3 ml eingeeengt und mit einer 10 %igen wässrigen HBF_4 -

⁺) Nomenklatur nach der Konvention in 23).

Lösung versetzt. Der ziegelrote Niederschlag wird abfiltriert (nach Dünnschichtchromatogramm rote und gelbe Komponenten), in wenig Methanol gelöst und erneut mit soviel Wasser versetzt, daß noch keine Fällung eintritt. Beim Abkühlen der Lösung im Kühlschrank erhält man als erste Fraktion ziegelrote Nadeln (15), als zweite Fraktion derbe, gelbe Prismen (9a), die zur weiteren Reinigung aus Methanol umkristallisiert werden.

1. Fraktion

0.25 g 15 = 36 % Ausbeute, bezogen auf 44.

Schmp. 297 - 300°

UV/VIS-Spektrum (CH₃CN): $\lambda_{\max} = 505 \text{ nm}$

¹H-NMR-Spektrum (d₆-DMSO): 1.53 (s), 7.81 (s)

im Intensitätsverhältnis 9 : 1

Eine Reinigung bis zur Analysenreinheit wurde nicht vorgenommen.

2. Fraktion

0.05 g 9a

Schmp. 188 - 190°

C₂₇H₄₁O₂]BF₄ (498.4) Ber. C 66.94 H 8.53

Ger. C 66.99 H 8.60

UV/VIS-Spektrum (CH₃CN): $\lambda_{\max} = 480 \text{ nm}$

2.2.2.2.10 Versuch zur Darstellung des 1.3.4-Tris-(2.6-di-tert-butyl-pyran-4-yl)-[1.1.1] tetramethinium-tetrafluorborats ⁺16

0.15 g (0.5 mMol) 2.6-Di-tert-butyl-4-methyl-pyrylium-tetrafluorborat 44, 0.06 g (0.18 mMol) Tetrabromkohlenstoff und 0.05 g (1mMol) Natrium-Äthylat werden in 3 ml abs. Äthanol 2 h refluxiert. Anschließend wird unter Vakuum zur Trockne eingedampft, nacheinander mit Petroläther (40 - 60°) und Wasser gewaschen, mit wenig Äthanol aufgenommen und mit Petroläther ausgefällt. (Violetter amorpher Farbstoff; nach Dünnschichtchromatogramm Gemisch aus mehreren Farbstoffen.).

⁺) s. Anmerkung S. 163.

2.2.2.2.11 1.5.7-Tris-(2.6-di-tert-butyl-pyran-4-yl)-[2.2.2]
heptamethindium-bis-tetrafluoroborat 17 ⁺⁾

0.45 g (1.5 mMol) 2.6-Di-tert-butyl-4-methyl-pyrylium-perchlorat 44
und 0.06 g (0.5 mMol) Triformylmethan werden in 5 - 6 ml abs. Äthanol
1 h refluxiert. Anschließend wird auf die Hälfte des Lösungsmittelvo-
lumens eingeeengt und über Nacht im Kühlschrank abgekühlt. Der Nieder-
schlag wird aus Äthanol umkristallisiert.

0.15 g = 35 % Ausbeute

Schmp. 244 - 60 (Zers.) (dunkelgrüner amorpher Feststoff)

UV/VIS-Spektrum (CH_3CN): λ_{max} = 708 nm

Eine Reinigung zum analysenreinen Produkt wurde nicht vorgenommen.

2.2.3 2.6-Di-tert-butyl-4-H-pyran-4-thion 52

Darstellung entsprechend ^{132a)}.

68 % Ausbeute, orange-rote Kristalle

Schmp. 109°

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{OS}$ (200.5)

Ber. C 69.59 H 8.99

Gef. C 69.25 H 8.97

⁺⁾ s. Anmerkung S. 163.

Literaturverzeichnis

- 1) S. Dähne, Z. Chem. 5, 441 (1965)
- 2) S. Dähne und D. Leupold, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 70, 618 (1966)
- 3) S. Hünig in "Optische Anregung organischer Systeme", Verlag Chemie, Weinheim, 1966, S. 212-226,
S. Hünig, Pure Appl. Chem. 15, 109 (1967)
- 4) S. Dähne, H. J. Rauh, R. Schnabel und G. Geisler, Z. Chem. 13, 70 (1973),
J. Fabian und H. Hartmann, *ibid.* 13, 261 (1973)
- 5) D. Scheutzow, Dissertation Würzburg, 1966
- 6) S. Hünig, Liebigs Ann. Chem. 676, 32 (1964)
- 7) S. Hünig, H. Schlaf, G. Kießlich und D. Scheutzow, Tetrahedron Lett. 27, 2271 (1969),
S. Hünig, H. Balli, H. Conrad und A. Schott, Liebigs Ann. Chem. 676, 36, 52 (1964)
- 8) F. Linhart, Dissertation Würzburg, 1970,
S. Hünig, F. Linhart und D. Scheutzow, Angew. Chem. 83, 293 (1971)
- 9) A. Stanienda, Naturwissenschaften 47, 353, 512 (1960),
A. Stanienda, Z. Phys. Chem. (Leipzig) 32, 238 (1962)
- 10) Vgl. persönliche Mitteilung von A. Stanienda in ¹⁾
- 11) a) F. M. Hamer, The Cyanine Dyes and Related Compounds, in A. Weißberger, The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Bd. 18, Interscience Publ., New York, 1964,
b) L. G. S. Brooker in C. E. K. Mees, The Theory of the Photographic Process, Macmillan Comp., New York, 1954
- 12) R. W. Berriman und P. B. Gilman, Jr., Photographic Science and Engineering 17, 235 (1973),
W. West und P. B. Gilman, *ibid.* 13, 221 (1969)

- 13) L. v. Szentpaly, D. Möbius und H. Kuhn, J. Chem. Phys. 52, 4618 (1970)
- 14) D. H. Geske und A. H. Maki, J. Amer. Chem. Soc. 82, 2671 (1960)
- 15) Für eine Übersicht s. F. Gerson, "Hochauflösende ESR-Spektroskopie", Verlag Chemie, Weinheim, 1967, S. 16-22
- 16) K. Möbius, Z. Naturforsch. 20a, 1102 (1965)
- 17) Für eine Übersicht s. N. L. Holy, Chem. Rev. 74, 243 (1974)
- 18) F. Bär und H. Oehling, Org. Magn. Resonance 6, 421 (1974)
- 19) E. Müller, A. Rieker, R. Mayer und K. Scheffler, Liebigs Ann. Chem. 645, 36 (1961)
- 20) A. D. McLachlan, Mol. Phys. 3, 233 (1960)
- 21) P. J. Wheatley, J. Chem. Soc. 3245 (1959), *ibid.* 4097 (1959)
- 22) T. E. Borowiak, N. G. Bokii und Yu. T. Struchkow, J. Struct. Chem. (USSR) Engl. Transl. 13, 480 (1972)
- 23) C. Reichardt und W. Mormann, Chem. Ber. 105, 1815 (1972)
- 24) A. Streitwieser, Molecular Orbital Theory, John Wiley, New York, 1961
- 25) a) M. Karplus, G. K. Fraenkel, J. Chem. Phys. 35, 1312 (1961),
b) H. L. Strauss und G. K. Fraenkel, *ibid.* 35, 1738 (1961),
c) J. R. Bolton, Mol. Phys. 6, 219 (1963)
- 26) E. W. Stone und A. H. Maki, J. Chem. Phys. 39, 1635 (1963),
R. G. Parrish, G. S. Hall und W. M. Gulick, Mol. Phys. 26, 1121 (1973)
- 27) G. R. Luckhurst, Mol. Phys. 11, 205 (1966)
- 28) A. Berndt, Tetrahedron 25, 37 (1969),
L. Bonazzola, S. Fenistein und R. Marx, Mol. Phys. 22, 689 (1971),
P. H. Kasai, L. Skattebøl und E. B. Whipple, J. Amer. Chem. Soc. 90, 4509 (1968),
J. K. Kochi und P. J. Krusic, J. Amer. Chem. Soc. 92, 4110 (1970)
- 29) H. R. Falle, G. R. Luckhurst, A. Horsfield und M. Ballester, J. Chem. Phys. 50, 258 (1969)

- 30) A. Berndt, Tetrahedron Lett. 5439 (1968),
A. Berndt, R. Volland und K. Dimroth, Tetrahedron 25, 4379
(1969)
- 31) F. Bär, unveröffentlichte Ergebnisse
- 32) Für eine Übersicht s. K. Scheffler und H. B. Stegmann, "Elektro-
nenspinresonanz", Springer-Verlag, Berlin, 1970, S. 461 ff
- 33) s. ¹⁵⁾, dort S. 119
- 34) s. ¹⁵⁾, dort S. 105
- 35) J. R. Bolton, J. Chem. Phys. 43, 309 (1965)
- 36) Synder und Amos, J. Chem. Phys. 42, 3670 (1965)
- 37) G. Giacometti, P. L. Nordio und M. V. Pavan, Theor. Chim. Acta
1, 404 (1963)
- 38) s. ¹⁵⁾, dort S. 106
- 39) M. Plato, Z. Naturforsch. 22a, 119 (1967)
- 40) J. A. Pople und D. L. Beveridge, Approximate Molecular Orbital
Theory, McGraw-Hill, New York, 1970
- 41) Für eine Zusammenfassung s. ¹⁵⁾, S. 103-106
- 42) Für eine Diskussion s. ³²⁾, dort S. 190 ff
- 43) s. ¹⁵⁾, dort S. 111 ff
- 44) s. ³²⁾, dort S. 174
- 45) s. ³²⁾, dort S. 176
- 46) K. Dimroth und P. Hoffmann, Chem. Ber. 99, 1325 (1966)
- 47) R. Allmann, Angew. Chem. 77, 134 (1965)
- 48) Interatomic Distances, J. Chem. Soc. Special Publ. No. 11,
London, 1958
- 49) H. Oehling und A. Schweig, Tetrahedron Lett. 4941 (1970)
- 50) H. Oehling, W. Schäfer und A. Schweig, Angew. Chem. 83, 723
(1971)
- 51) B. Schäfer, Dissertation Marburg/L, 1973

- 52) R. Wizinger, Angew. Chem. 51, 895 (1938),
R. Wizinger und W. Haldemann, Chem. Ber. 93, 1533 (1960),
O. Riester, Dissertation Bonn, 1937
- 53) M. Farcasiu und D. Farcasiu, Tetrahedron 4833 (1967),
M. Farcasiu und D. Farcasiu, Chem. Ber. 102, 2294 (1969)
- 54) H. G. Aurich und F. Bär, Chem. Ber. 101, 1770 (1968)
- 55) G. M. Coppinger, J. Amer. Chem. Soc. 79, 501 (1957)
- 56) G. R. Luckhurst, Mol. Phys. 11, 205 (1966)
- 57) K. Schreiner und A. Berndt, Tetrahedron Lett. 4083 (1973),
A. R. Bassindale, A. J. Bowles, A. Hudson, R. A. Jackson,
K. Schreiner und A. Berndt, Tetrahedron Lett. 3185 (1973)
- 58) A. Berndt, Tetrahedron 25, 37 (1969)
- 59) J. R. Bolton, J. Chem. Phys. 41, 2455 (1964)
- 60) R. H. Fessenden und R. W. Schuler, J. Chem. Phys. 39, 2147
(1963)
- 61) C. Besev, A. Lund und T. Vänngard, Acta Chem. Scand. 17, 2281
(1963)
- 62) M. Karplus und G. K. Frænkel, J. Chem. Phys. 35, 1312 (1961)
- 63) M. R. Das und G. K. Fraenkel, J. Chem. Phys. 42, 1350 (1965)
- 64) W. M. Gulick, Jr. und D. M. Geske, J. Amer. Chem. Soc. 88,
4119 (1966)
- 65) E. Heilbronner und H. Bock, "Das HMO-Modell und seine Anwendung",
Verlag Chemie, Weinheim, 1968, Bd. I, S. 79
- 66) P. H. Rieger und G. F. Fraenkel, J. Chem. Phys. 37, 2811 (1962)
- 67) E. W. Stone und A. H. Maki, J. Chem. Phys. 38, 1999 (1963)
- 68) s.⁴⁰⁾, dort S. 148
- 69) s.³²⁾, dort S. 351-352,
E. Müller, H. Eggensperger, A. Rieker, K. Scheffler, H.-D. Spä-
nagel, H.B. Stegmann und B. Teissier, Tetrahedron 21, 227 (1965)

- 70) K. Ley, E. Müller, R. Mayer und K. Scheffler, Chem. Ber. 91, 2670 (1958)
- 71) A. Carrington, A. Hudson und H. C. Longuett-Higgins, Mol. Phys. 9, 377 (1965)
- 72) s. ¹⁵⁾, dort S. 138
- 73) J. Toussaint, Acta Cryst. Z, 648 (1954)
- 74) A. T. Balaban, G. R. Bedford und A. R. Katritzky, J. Chem. Soc. 1646 (1964)
- 75) F. J. Adrian, J. Chem. Phys. 28, 608 (1958)
- 76) M. J. S. Dewar in v. Gray (Hg.), Steric Effects in Conjugated Systems, Butterworths, London, 1958, S. 46, C.A. 53, 19837 (1959)
- 77) K. Schreiner und A. Berndt, Angew. Chem. 86, 131 (1974)
- 78) Für eine Diskussion s. ¹⁵⁾, dort S. 141
- 79) s. ⁵¹⁾, dort S. 61
- 80) J. E. Bennett, A. G. Evans, J. C. Evans, E. D. Owen und B. J. Tabner, J. Chem. Soc. 3954 (1953), A. G. Evans, J. C. Evans, P. J. Emes, C. L. James und P. J. Pomery, J. Chem. Soc. 1484 (1971)
- 81) G. Scheibe, W. Seiffert, G. Hohlneicher, Ch. Jutz und H. J. Springer, Tetrahedron Lett. 41, 5053
- 82) H. Günther, "NMR-Spektroskopie", Georg Thieme-Verlag, Stuttgart, 1973, S. 116
- 83) s. ⁸²⁾, dort S. 244
- 84) s. ⁸²⁾, dort S. 388 ff
- 85) s. ⁸²⁾, dort S. 248
- 86) H. Kessler, Angew. Chem. 82, 237 (1970)
- 87) S. E. Sheppard, R. H. Lambert und R. D. Walker, J. Phys. Chem. 50, 210 (1946)
- 88) A. Stanienda, Z. Naturforsch. 23b, 1285 (1968)

- 89) S. Dähne und O. Gürtler, J. prakt. Chemie 315, 786 (1973),
K. Honda und T. Tani, Seisan-Kenkyu 20, 120 (1968),
T. Tani und S. Kikuchi, Report of the Institute of Industrial
Science, The University of Tokyo, Vol. 18, Nr. 2, 1968
- 90) O. H. Müller, "Polarography", in Technique of Organic Chemistry,
A. Weißberger (Hg.), Interscience Publ., New York, 1960, Vol I,
S. 3155
- 91) D. B. Julian und W. R. Ruby, J. Amer. Chem. Soc. 72, 4719 (1950)
- 92) J. Heyrovski und J. Kuta, Grundlagen der Polarographie, Akademie-
Verlag, Berlin, 1965, S. 104
- 93) M. v. Stackelberg und H. v. Freyhold, Z. Elektrochem. 46, 120
(1940)
- 94) F. Ender, Redoxpotentiale, in Hoppe-Seyler-Thierfelder, Handbuch
der physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse, Springer-
Verlag, Berlin, 1953, Bd. I, S. 628
- 95) M. v. Stackelberg, Polarographische Arbeitsmethoden, W. deGruy-
ter, Berlin, 1950
- 96) O. Gürtler, D. Fürtig und J. v. Großmann, Z. Chem. 13, 18 (1973)
- 97) A. I. Popov und D. H. Geske, J. Amer. Chem. Soc. 79, 2074 (1957),
C.A. 42, 6249 (1948)
- 98) A. Klapproth, Dissertation Marburg/L, 1972
- 99) Messungen von Dr. Sondermann, Göttingen
- 100) A. Stanienda, Z. Phys. Chem. (Leipzig) 33, 170 (1962)
- 101) L. G. S. Brooker, A. L. Sklar, H. W. Crassman, G. H. Keyes,
L. A. Smith, R. H. Sprague, E. van Lare, G. van Zandt, F. L.
White und W. W. Williams, J. Amer. Chem. Soc. 67, 1875 (1945)
- 102) R. Radeaglia, G. Engelhardt, E. Lippmaa, T. Pehk, K.-D. Nolte
und S. Dähne, Org. Magn. Resonance 4, 571 (1972) und dort zi-
tierte Literatur
- 103) C. Reichardt, Liebigs Ann. Chem. 715, 74 (1968)

- 104) E. Kleinpeter, R. Borsdorf und F. Dietz, J. prakt. Chem. 315, 600 (1973),
C.A. 72, P 121364
- 105) A. Rieker und P. Ziemek, Z. Naturforsch. 20b, 640 (1965)
- 106) K. A. Schellenberg, J. Org. Chem. 28, 3259 (1963)
- 107) Organic Syntheses, Coll. Vol. II, John Wiley, New York, 1943, S. 460
- 108) C. Hanna und F. W. Schuler, J. Amer. Chem. Soc. 74, 3693 (1952)
- 109) R. Adams, Org. Reactions, John Wiley, New York, 1954, Vol. VIII, S. 28
- 110) Zum Vgl. M. H. Palmer und P. S. McIntyre, J. Chem. Soc. (B) 446 (1969)
- 111) s. ^{11a)}, dort S. 54
- 112) R. Kuhn und Winterstein, Chem. Ber. 57, 685 (1924)
- 113) D.R.P. 459616 (1928), Chem. Zentralblatt, Bd. I.2, 3119 (1928)
- 114) F. M. Hamer, J. Chem. Soc. 2796, 2804 (1927)
- 115) W. König, Chem. Ber. 57, 685 (1924)
- 116) J. R. Wilt, G. A. Reynolds und J. A. van Allen, Tetrahedron 29, 795 (1973)
- 117) A. T. Balaban und C. D. Nenitzescu, Liebigs Ann. Chem. 625, 74 (1959)
- 118) G. A. Reynolds und J. A. van Allen, priv. Mitteilung an Prof. K. Dimroth
- 119) V. V. Mezheritzky, G. N. Dorofenko, Zh. Org. Khim. 3, 1533 (1967), C.A. 68, 68821c
- 120) Darstellung entsprechend dem 4-Benzyl-Derivat nach K. Wolf, Dissertation Marburg/L, 1961
- 121) W. König, Chem. Ber. 55, 3293 (1922)
- 122) R. Wizinger und P. Ulrich, Helv. chim. Acta 39, 217 (1956)
- 123) O. Riester, Dissertation Bonn, 1937

- 124) C. Reichardt und K. Halbritter, Liebigs Ann. Chem. 737, 99
(1970) und dort zitierte Literatur
- 125) K. Halbritter, Dissertation Marburg/L, 1971
- 126) C. Reichardt und K. Halbritter, Liebigs Ann. Chem. 104, 822
(1971)
- 127) C. Reichardt, Liebigs Ann. Chem. 715, 74 (1968)
- 128) J. A. van Allen, G. A. Reynolds und D. P. Maier, J. Org. Chem.
33, 4418 (1968)
- 129) W. Mormann, Dissertation Marburg/L, 1971
- 130) R. Wizinger und P. Ulrich, Helv. chim. Acta 39, 207 (1959)
- 131) R. Wizinger und H. J. Angliker, Helv. chim. Acta 49, 2046
(1966) und Prof. K. Dimroth, priv. Mitteilung
- 132) a) L. C. King, F. J. Ozog und J. Moffat, J. Amer. Chem. Soc.
73, 300 (1951),
b) C.A. 42, 4176
c) G. Pfister-Guillouzo und N. Lozac'h, Bull. Soc. Chim. Fr.
31, 3254 (1964)
- 133) B. G. Segal, M. Kaplan und G. K. Fraenkel, J. Chem. Phys. 43,
4191 (1965)
- 134) s. ³²⁾, dort S. 126
- 135) E. Rosenhauer, H. Hoffmann und H. Unger, Chem. Ber. 59, 946
(1926)
- 136) H. Illy und L. Funderburk, J. Org. Chem. 33, 4283 (1968)
- 137) G. Plancher, Chem. Ber. 31, 1488 (1898)
- 138) H. Meerwein, G. Hinz, P. Hofmann, E. Kroning und E. Pfeil,
J. prakt. Chem. 147, 257 (1937)
- 139) R. Volland, Dissertation Marburg/L, 1967

Herrn Dr. F. BÄR

danke ich für die interessante Themenstellung, sowie
für seinen sachkundigen Rat und seine freundliche Un-
terstützung.

Herrn Prof. Dr. K. DIMROTH

danke ich für seine Unterstützung und sein förderndes
Interesse, das er in vielen Diskussionen zeigte.

Für wissenschaftliche Unterstützung und hilfreiche
Diskussionen danke ich auch

Herrn Prof. Dr. C. REICHARDT,

Herrn Doz. Dr. W. GRAHN und

Herrn Prof. Dr. A. BERNDT.

Lebenslauf

Am 26. Mai 1946 wurde ich als Sohn des Bundesbahnbetriebsinspektors Friedrich Oehling und dessen Ehefrau Marie Oehling, geb. Heinemann, in Hohenroda/Mansbach geboren.

- 1951 Umzug nach Philippsthal, Krs. Hersfeld-Rotenburg
1952 - 1956 Volksschule Philippsthal
1956 - 1965 Gymnasium Heringen (Werra)
1965 - 1968 Chemiestudium an der Justus-Liebig-Universität Gießen
Mai 1967 Diplom-Chemiker-Vorprüfung
April 1968 Immatrikulation an der Philipps-Universität Marburg/Lahn
Juni 1970 Diplom-Chemiker-Hauptprüfung
WS 1970/71 Studentischer Tutor
Juli 1970 -
Juni 1971 Anfertigung der Diplomarbeit am Physikalisch-Chemischen Institut der Philipps-Universität Marburg/L. unter Leitung von Herrn Prof. Dr. A. SCHWEIG;
Thema: Die Elektronenstruktur des Phosphorinsystems.
Okt. 1971 -
Nov. 1974 Anfertigung der vorliegenden Arbeit im Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg/L. unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. K. DIMROTH und Herrn Dr. F. BÄR.

Seit März 1972 erhalte ich ein Promotionsstipendium nach dem Graduiertenförderungsgesetz.

Ich bin seit 1971 verheiratet.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren:

Aurich, Bär, Berndt, Dehnicke, Dimroth, Dittmar, Ewald, Försterling, G. Fritz, Gosselck, Hanle, R.W. Hoffmann, Hoppe, Kirmse, Kröhnke, H. Kuhn, Müller-Buschbaum, Musso, K. Neumann, W.P. Neumann, Nöth, Perst, Reichardt, Scharmann, F.P. Schäfer, G. Schmid, Schweig, Seelig, Seifert.

